



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**POKROČILÉ UHLÍKOVÉ STRUKTURY JAKO MATERIÁL
PRO NA-ION AKUMULÁTORY**

ADVANCED CARBON STRUCTURES AS A MATERIAL FOR NA-ION BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Bečan

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2021

Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Elektrotechnická výroba a management**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Jan Bečan

ID: 197641

Ročník: 2

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Pokročilé uhlíkové struktury jako materiál pro Na-ion akumulátory

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte si problematiku Li-ion akumulátorů a moderních typů akumulátorů se zaměřením na Na-ion akumulátory (princip, materiály elektrod, vlastnosti). V praktické části připravte sadu elektrod pro Na-ion akumulátory využívající jako aktivní materiál kovové částice ve vodivé uhlíkové matici a otestujte jejich vlastnosti pomocí fyzikálních a elektrochemických metod v elektrochemických testovacích celách.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2021

Termín odevzdání: 24.5.2021

Vedoucí práce: doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Tento semestrální projekt se zabývá popisem jednotlivých typů baterií. První část je věnována primárním a sekundárním bateriím, materiálům pro jejich kladné a záporné elektrody se zaměřením na lithno-iontové akumulátory a jejich změnám v průběhu času. Další část je zaměřena na podrobnější popis sodno-iontových akumulátorů, použitým elektrodovým materiálům a problémům, které sebou přináší.

Praktická část je věnována přípravě elektrodového materiálu a sestavení měřicí elektrochemické cely, popisu měřících metod a vyhodnocení výsledků vlastního měření.

Klíčová slova

Sodno-iontové akumulátory, sodík, lithium, anoda, katoda, baterie, Na-ion, Li-ion, cyklická voltametrie, galvanické cyklování

Abstract

This diploma thesis deals with the description of individual types of batteries. The first part is focused to primary and secondary batteries, materials for their positive and negative electrodes with a focus on lithium-ion batteries and their changes over time. The next section focuses on a more detailed description of sodium-ion batteries, used electrode materials and to their problems.

Practical part is focused to preparing of electrode materials and to completing of measuring electrochemical cell and to describing of measuring methods and to evaluation of measured data.

Keywords

Sodium-ion battery, sodium, lithium, anode, cathode, battery, Na-ion, Li-ion, cyclic voltammetry, galvanostatic cycling

Bibliografická citace:

BEČAN, Jan. Pokročilé uhlíkové struktury jako materiál pro Na-ion akumulátory [online]. Brno, 2020 [cit. 2021-05-20]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131606>. Semestrální práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Tomáš Kazda.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	Jan Bečan
VUT ID studenta:	197641
Typ práce:	Diplomová práce
Akademický rok:	2020/21
Téma závěrečné práce:	Pokročilé uhlíkové struktury jako materiál pro Na-ion akumulátory

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 22.05.2021

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce doktorovi Tomáši Kazdovi za užitečnou odbornou pomoc a cenné rady při vypracování této diplomové práce.

V Brně dne:

.....
podpis autora

OBSAH

1. ÚVOD.....	7
2. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY OBECNĚ.....	8
2.1 PRIMÁRNÍ ČLÁNKY.....	8
2.1.1 <i>Laclanchého článek</i>	9
2.1.2 <i>Alkalický článek</i>	9
2.1.3 <i>Lithium-železo disulfid (Li-FeS₂)</i>	11
2.2 SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY.....	11
2.2.1 <i>Olověný akumulátor</i>	12
2.2.2 <i>Nikl - kadmiový akumulátor (Ni-Cd)</i>	13
2.2.3 <i>Nikl - metalhydridový akumulátor (Ni-MH)</i>	14
3. LITHIOVÉ AKUMULÁTORY	16
3.1 LITHNO-IONTOVÝ AKUMULÁTOR	16
3.1.1 <i>Anodové materiály Li-ion akumulátorů</i>	17
3.1.2 <i>Katodové materiály Li-iontových baterií</i>	19
3.1.3 <i>Elektrolyty Li-iontových baterií</i>	23
3.1.4 <i>Separátory</i>	23
4. SONDO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY (NA-ION).....	24
4.1 MATERIÁLY PRO ZÁPORNOU ELEKTRODU NA-ION AKUMULÁTORŮ	24
4.1.1 <i>Grafit a jiné uhlíkové struktury</i>	24
4.1.2 <i>Slitiny kovů</i>	25
4.1.3 <i>Sloučeniny na bázi Titanu</i>	26
4.2 MATERIÁLY PRO Kladnou ELEKTRODU NA-ION AKUMULÁTORŮ.....	27
4.2.1 <i>Vrstvené oxidy přechodných kovů</i>	27
4.2.2 <i>Vrstvené oxidy přechodných kovů s přebytkem lithia v přechodné kovové vrstvě</i>	29
4.2.3 <i>NaMn₂O₄</i>	29
4.2.4 <i>NaFePO₄</i>	29
4.3 KOVO-ORGANICKÉ RÁMCE (MOF).....	30
5. PRAKTICKÁ ČÁST.....	32
5.1 POUŽITÉ ELEKTROCHEMICKÉ A FYZIKÁLNÍ METODY	32
5.1.1 <i>Cyklická voltametrie</i>	32
5.1.2 <i>Galvanostatické cyklování</i>	33
5.1.3 <i>Skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop SEM</i>	33
5.1.4 <i>Energiově disperzní spektroskopie EDS</i>	34
5.1.5 <i>Příprava a kompletace článku</i>	34
6. VLASTNÍ MĚŘENÍ.....	36
6.1 VZOREK Č.1 – Mn ₂ MOF 800 °C.....	36
6.2 VZOREK Č. 2 FeMOF 500 °C	41
6.3 VZOREK Č. 3 CoMOF 800 °C.....	46
6.4 VZOREK Č. 4 CoMOF 500 °C.....	51
6.5 POROVNÁNÍ JEDNOTLIVÝCH MĚŘENÍ	54
7. ZÁVĚR.....	57

8. BIBLIOGRAFIE	59
------------------------------	-----------

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - základná struktura elektrochemického článku [4]	8
Obrázek 2 - struktura zinko-uhlíkového primárního článku [7].....	9
Obrázek 3 - vnitřní struktura alkalického článku [5]	10
Obrázek 4 – Vnitřní struktura Lithium-železo disulfidového článku [10]	11
Obrázek 5 - a) proces vybíjení b) proces nabíjení c) vnitřní struktura [13]	13
Obrázek 6 - vnitřní struktura prizmatického <i>NiCd</i> akumulátoru [12]	14
Obrázek 7 – a) vnitřní struktura <i>Ni-MH</i> akumulátoru b) chemické reakce při procesu nabíjení/vybíjení [12]	15
Obrázek 8 - typy li-iontových baterií a jejich vnitřní struktura a) cylindrický, b) prizmatický, c) knoflíkový, d) pouch [16].....	17
Obrázek 9 - struktury nejčastěji používaných anodových materiálů pro Li-ion baterie: a) grafit, b) Lithium titan oxid (LTO) [17].....	17
Obrázek 10 - Krystalické struktury sloučenin pro katodový materiál Li-ion baterií [17]	19
Obrázek 11 - Struktura vrstveného $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [26]	27
Obrázek 12 - Přehled struktur vrstvených oxidů přechodných kovů, kdy a) O3, b) P2 a c) O2 [22].....	28
Obrázek 13 - struktura olivínového NaFePO_4 [28]	30
Obrázek 14 - a) stavební blok MOF struktury, b) Co-MOF struktura [30].....	31
Obrázek 15 - základní struktura skenovacího elektronového mikroskopu [36].....	34
Obrázek 16 - EDS spektrum vlastního vzorku MnNMOF	34
Obrázek 17 - Struktura povrchu elektrody vzorku MnNMOF v zorném poli A) 415 μm , B)104 μm , C) 41,5 μm	39
Obrázek 18 - EDS analýza necyklované MnNMOF elektrody: A) zobrazení povrchu, B) rozložení uhlíku, C) rozložení manganu	40
Obrázek 19 - Struktura povrchu elektrody vzorku FeMOF v zorném poli A) 415 μm , B)104 μm , C) 41,5 μm	44
Obrázek 20 - EDS analýza necyklované FeMOF elektrody: A) zobrazení povrchu, B) rozložení uhlíku, C) rozložení manganu	45
Obrázek 21 – Struktura povrchu elektrody vzorku CoMOF 800 °C v zorném poli A) 415 μm , B)104 μm , C) 41,5 μm	49
Obrázek 22 - EDS analýza necyklované CoMOF 800 °C elektrody: A) zobrazení povrchu, B) rozložení uhlíku, C) rozložení kobaltu.....	50
Obrázek 23 - Struktura povrchu elektrody vzorku CoMOF 500 °C v zorném poli A) 415 μm , B)104 μm , C) 41,5 μm	53
Obrázek 24 - EDS analýza necyklované CoMOF 500 °C elektrody: A) zobrazení povrchu, B) rozložení uhlíku, C) rozložení kobaltu.....	54

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 - Nabíjecí a vybíjecí charakteristika Li_xCoO_2 [19]	21
Graf 2 - Nabíjecí a vybíjecí charakteristika $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [19]	22
Graf 3 - nabíjecí a vybíjecí charakteristika Na_xCoO_2 [22]	28
Graf 4 – Příklad typické křivky Cyklické voltametrie [32]	33
Graf 5 - Voltagram vzorku MnNMOF při rychlosti skenu 0,1 mV/s.....	36
Graf 6 – Průběh vybíjecí kapacity a účinnosti během galvanostatického cyklování vzorku MnNMOF po dobu 50 cyklů	37
Graf 7 - vybíjecí charakteristika vzorku MnNMOF	39
Graf 8 - Voltagram vzorku FeMOF při rychlosti skenu 0,1 mV/s	41
Graf 9 - Průběh vybíjecí kapacity a účinnosti během galvanostatického cyklování vzorku FeMOF po dobu 50 cyklů.....	42
Graf 10 - Vybíjecí charakteristika vzorku FeMOF	44
Graf 11 - Voltagram vzorku CoMOF 800 °C při rychlosti skenu 0,1 mV/s	46
Graf 12 - Průběh vybíjecí kapacity a účinnosti během galvanostatického cyklování vzorku CoMOF 800 °C po dobu 50 cyklů.....	47
Graf 13 - Vybíjecí charakteristika vzorku CoMOF 800 °C	49
Graf 14 - Voltagram vzorku CoMOF 500 °C při rychlosti skenu 0,1 mV/s	51
Graf 15 - Průběh vybíjecí kapacity a účinnosti během galvanostatického cyklování vzorku CoMOF 500 °C po dobu 16 cyklů.....	52
Graf 16 - Vybíjecí charakteristika vzorku CoMOF 500 °C	53
Graf 18 - srovnání cyklické voltametrie jednotlivých vzorků.....	54
Graf 19 - Srovnání naměřených dat z galvanostatického cyklování jednotlivých vzorků	55
Graf 20 - Srovnání naměřených dat vybíjecích charakteristik jednotlivých vzorků při zatěžovacím proudu 0,2C	56

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Přehled vlastností katodových materiálů [3]	20
Tabulka 2 - srovnání hodnot z grafu galvanostatického cyklování vzorku MnNMOF	38
Tabulka 3 - srovnání hodnot z grafu galvanostatického cyklování vzorku FeMOF	43
Tabulka 4 - srovnání hodnot z grafu galvanostatického cyklování vzorku CoMOF 800 °C	48
Tabulka 5 - srovnání hodnot z grafu galvanostatického cyklování vzorku CoMOF 500 °C	52

1. ÚVOD

S postupným vývojem v oblasti elektrotechniky vznikají čím dál větší požadavky na nové baterie s vysokou hustotou energie. Bohužel, pokrok v oblasti baterií není tak rychlý, aby stačil splňovat všechny nároky na něj kladené. Nejvíce je pohlíženo na vlastnosti jako hustota energie, cyklická životnost, mechanická a tepelná odolnost, velikost, cena a netoxicity. V dnešní době jsou za nejrozšířenější baterie na trhu považovány lithno-iontové, alkalické nebo olověné. Některé z nich ale bohužel dospěly ke svým technickým limitům. Baterie se v posledních desetiletích stali součástí běžného života každého z nás užitých v zařízeních jako jsou telefony, hodinky, fotoaparáty, svítidla a spousta dalších. V poslední době se dostali do hledáčku i kvůli velkému zájmu ze strany zavádění elektromobility.

První baterie byla objevena během experimentů s chováním elektriny a magnetizmu v roce 1799 Alessandrem Voltou a nesla název Voltův sloup. Skládala se zinkového plíšku, měděného plíšku a plsti namočených v roztoku soli a kyseliny. Dalším velkým skokem byl objev olověného akumulátoru v roce 1859 Gastonem Planténem a jednalo se o první komerčně využívaný dobíjecí akumulátor. Skládal se z olověné záporné elektrody a kladné elektrody v podobě oxidu olovnatého, který byl ponořen v roztoku kyseliny sírové. Největší nevýhodou tohoto typu ovšem dodnes zůstává vysoká hmotnost a velké rozměry. I přes to se ho ale hojně využívá v oblasti automobilů. V roce 1991 uvedla firma Sony Corporation na trh lithno-iontové baterie, které se stali jedním z nejpoužívanějších typů dobíjecích baterií. [1]

V poslední době se velká pozornost věnuje jednotlivých elektrodovým materiálům a jejich úpravám pro dosažení lepších výsledků. Jsou také zkoumány i nové materiály jako sodík a kombinace jako lithium/síra nebo lithium/vzduch.

2. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY OBECNĚ

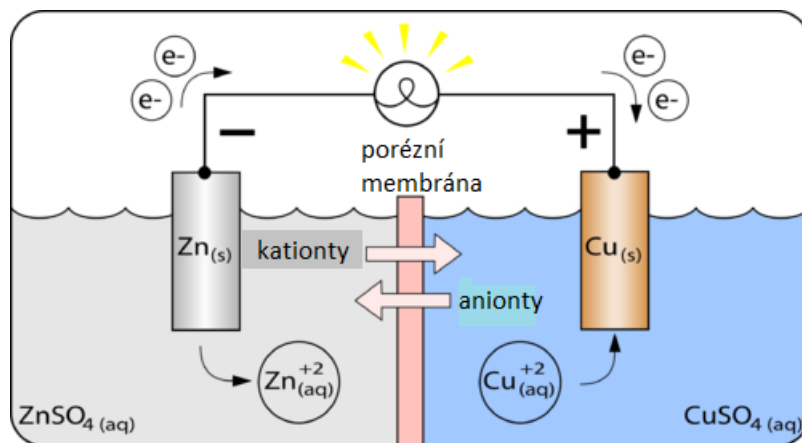
Elektrochemický článek je zařízení, které převádí svou elektrochemickou energii, která je zde obsažena v aktivních materiálech (elektrodách), na elektrickou energii pomocí redoxně-oxidačních reakcí. Existují tři typy článku. Primární (nedobíjecí), sekundární (dobíjecí) a palivové. Základní elektrochemický článek se skládá z anody, katody, separátoru a elektrolytu. Vždy se hledá taková kombinace elektrod, aby bylo dosaženo co největší kapacity článku, jeho vysokého napětí a vysoké stability v průběhu vybíjení (v případě sekundárních baterií i nabíjení) a nízké ceny. [2; 3]

Anoda – jedná se o zápornou elektrodu, která v průběhu chemické reakce oxiduje a externímu obvodu předává své elektrony.

Katoda – kladná elektroda na které během chemické reakce dochází k redoxi a přijímá elektrony z vnějšího zdroje.

Elektrolyt – tekutina ve které ponořené elektrody vylučují kationty a anionty, které se v roztoku pohybují k opačně nabitým elektrodám.

Separátor – pórovitý nevodivý materiál který propouští ionty, zabraňuje kontaktu elektrod opačné polarity a umožňuje kontakt elektrod s elektrolytem.



Obrázek 1 - základná struktura elektrochemického článku [4]

2.1 Primární články

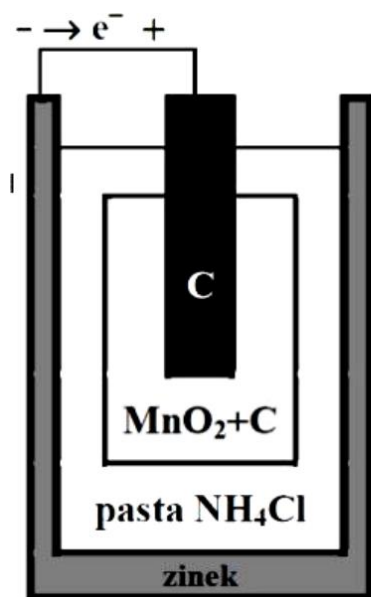
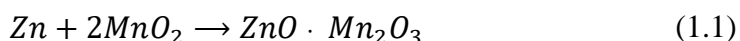
Jsou to články určené k jednorázovému použití, není u nich tedy možné provádět cyklické nabíjení a vybíjení. Jsou vyrobeny v plně nabitém stavu, díky čemuž jsou okamžitě připraveny k použití. Další jejich výhodou je vysoká specifická hustota energie a dlouhá doba skladovatelnosti (díky velmi malému samovybíjení). Vyrábějí se ve standardních velikostech A, AA, AAA, C a D. [5]

Velké množství těchto článků jsou tzv. suché články. Ty mají elektrolyt ve formě gelu nebo pasty, které jsou již obsaženy v absorpčním materiálu nebo separátoru. U některých z nich dochází k produkci plynů, kterým musí být umožněno samovolně unikat aby nedošlo k deformaci článku. [5]

2.1.1 Laclanchého článek

Tento zinkovo uhlíkový článek byl objeven v roce 1859. Je to jeden z prvních, nejméně náročných a nejlevnějších primárních článků. Je tvořen zinkovou anodou (která tvoří zároveň obal), katodou z oxidu manganického (MnO_2) a elektrolytem tvořeným chloridem amonným a chloridem zinečnatým (viz. Obrázek 2). Disponují jmenovitým napětím 1,5 V. Problémem je, že některé ze vznikajících látek (během chemické reakce) nejsou dobře elektricky vodivé, což způsobuje nárůst vnitřní rezistivity článku a s tím spojený pokles napětí článku. Ten se považuje za vybitý ve stavu, kdy toto napětí klesne pod 0,9 V. [5; 6; 7]

Celková reakce článku:



Obrázek 2 - struktura zinko-uhlíkového primárního článku [7]

2.1.2 Alkalický článek

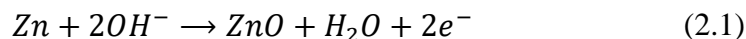
Jedná se o vylepšený zinko-uhlíkový článek s jmenovitým napětím 1,5 V. Anoda je zde tvořena zinkem, katoda oxidem manganickým smíchaným s práškovým grafitem a elektrolyt hydroxide draselným (KOH) (viz Obrázek 3). Oproti jeho předchůdci je schopený dodávat více energie i při vyšším zatěžovacím proudu. Disponuje také velmi

malým samovybíjením, několikanásobně delší životností a lepší funkcí při nižších teplotách. [5; 8]

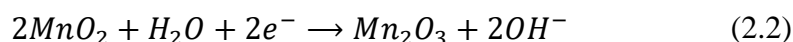
Zinek zde v práškové podobě zvyšuje povrchovou plochu anody a tím napomáhá k zvýšení interakce částic. Následkem toho dojde ke snížení vnitřního odporu článku a ke zvýšení jeho výkonu. [8]

Chemická reakce:

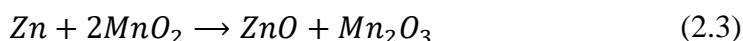
Anodová:



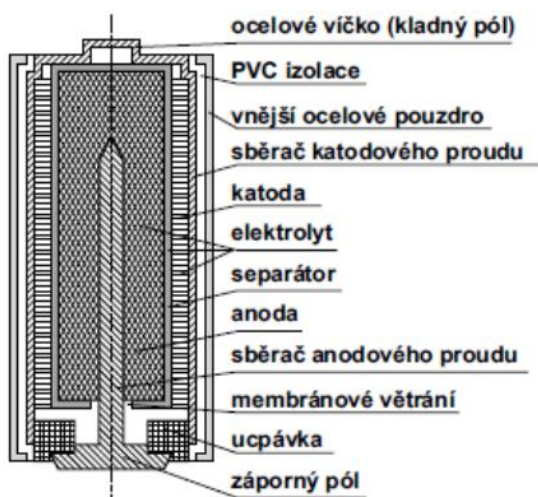
Katodová:



Celková reakce:



Celkové napětí článku se v plně nabitém stavu pohybuje okolo 1,5V. Alkalické baterie se vyrábějí v několika typech provedení. U válcových typů se jejich specifická energie pohybuje okolo hodnoty 150 Wh/kg a u knoflíkových typů okolo 80 Wh/kg. [5; 8]

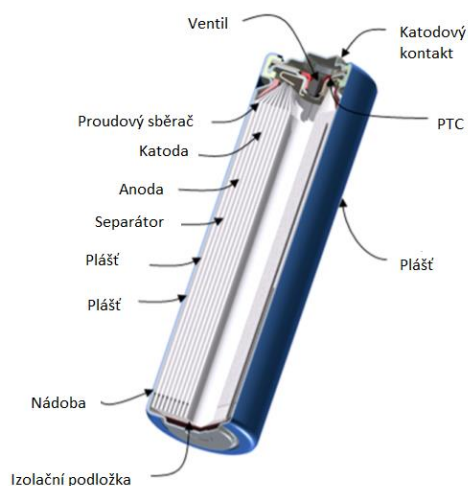
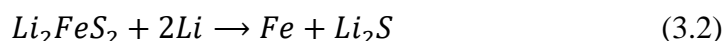


Obrázek 3 - vnitřní struktura alkalického článku [5]

2.1.3 Lithium-železo disulfid (Li-FeS₂)

Tento typ baterií nabízí oproti alkalickým vyšší výkon, vyšší kapacitu a nižší vnitřní odpor. Vyrábí se ve formátech AA a AAA a kvůli kompatibilitě se nabízejí s jmenovitým napětím 1,5V. Jejich přednosti umožňují použití při středním a vyšším zatížení, jsou tedy ideální pro použití v digitálních fotoaparátech. Další výhodou je například dlouhá doba skladovatelnosti a to až 15 let a nízké samovybíjení (<1 % za rok) a nižší hmotnost (2/3 v porovnání s alkalickými). Teplotní rozsah jejich použití je od - 40 °C do 60 °C. [5; 9; 10]

Chemické reakce při vybíjení článku (probíhá ve dvou fázích):



Obrázek 4 – Vnitřní struktura Lithium-železo disulfidového článku [10]

2.2 Sekundární články

Označované také jako dobíjecí články či akumulátory mají oproti primárním článkům schopnost opětovného nabíjení/vybíjení a to v řádech stovek až tisíců opakování. Chemické reakce, které v nich probíhají, jsou tedy v některých případech vratné s účinností větší než 99 %. Nacházejí tedy uplatnění v místech, kde je nutné dlouhodobé použití s vysokou délkou života. [11; 12]

Díky jejich širokému využití se vyrábí ve širokém množství provedení pro různé aplikace. Dosahují výkonů až několika stovek kW. To sebou ale přináší vyšší cenu. Existují i baterie s dobíjecí vyměnitelnou elektrodou. U nich tedy dochází k výměně použité elektrody za novou. Nazývají se “mechanicky dobíjitelné” [12]

2.2.1 Olověný akumulátor

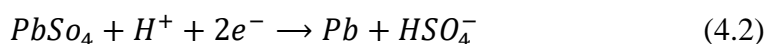
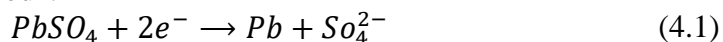
Tento typ akumulátoru je znám více než 100 let. Vyvinul ho francouzský vědec Gaston Plantés v roce 1859. Byl to první typ dobíjecí baterie určené ke komerčnímu užití. [12]

Olověný akumulátor má řadu předností. Mezi ně patří mimo jiné nízká cena a dostupnost olova, dobrá spolehlivost, vysoké jmenovité napětí, vysoká elektrochemická účinnost, životnost se pohybuje od několika set až k tisícům cyklů. Díky těmto vlastnostem je v současné době nejpoužívanějším sekundárním zdrojem elektrické energie. Vzhledem ke své perspektivnosti (zejména v automobilovém průmyslu) se počítá s jeho dalším zdokonalováním. Mezi nevýhody patří zejména velká hmotnost olova a elektrolytu a s tím související nižší měrná energie. [11; 12]

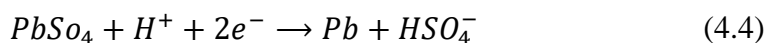
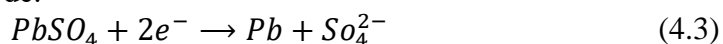
Skládá ze tří hlavních částí. Kladné elektrody, který je tvořená čistým olovem Pb, záporné elektrody tvořené oxidem olova PbO₂ a elektrolytem tvořeným kyselinou sírovou H₂SO₄. [13]

Při vložení elektrod do elektrolytu se začnou ve vodném roztoku disociovat mnohé molekuly kyseliny sírové na anionty SO_4^{2-} , HSO_4^- a kationty H^+ . Z olověných destiček se uvolní dvojmocné kationty olova a destičky začnou získávat stejný záporný náboj. V jejich blízkosti se kationty olova a anionty SO_4^{2-} začnou slučovat na síran olovnatý $PbSO_4$ a na obou destičkách se vytvoří jeho vrstva. Tímto způsobem je získá akumulátor s nulovým elektrickým napětím. Pro nabití se k oběma elektrodám připojí zdroj stejnosměrného napětí, kde po připojení začne probíhat elektrolýza. K elektrodě připojené na záporné napětí zdroje se začnou pohybovat kationty H^+ a k elektrodě s připojeným kladným napětím anionty HSO_4^- a SO_4^{2-} . [12; 13]

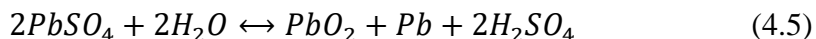
Reakce na záporné elektrodě:



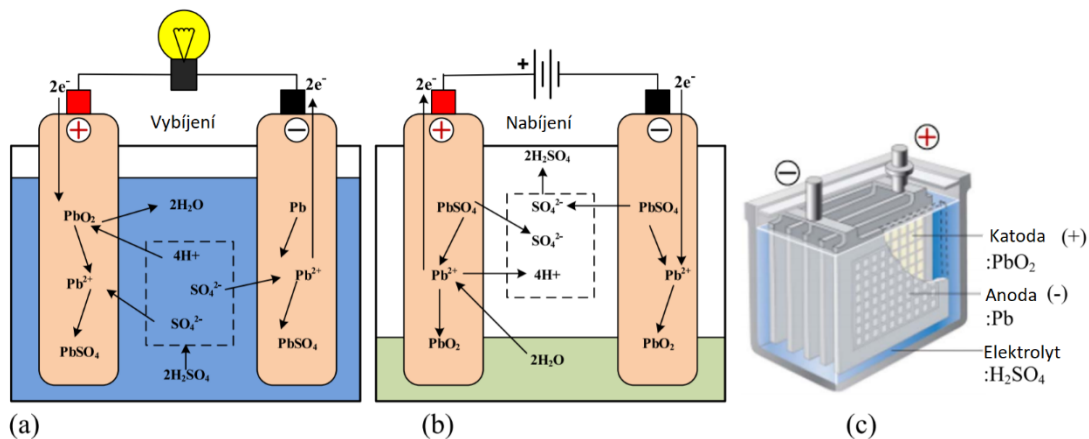
Reakce na kladné elektrodě:



Celková reakce:



Kde šipka vlevo označuje vybíjení a vpravo nabíjení.



Obrázek 5 - a) proces vybíjení b) proces nabíjení c) vnitřní struktura [13]

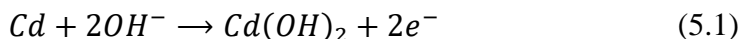
2.2.2 Nikl - kadmiový akumulátor (Ni-Cd)

Vyvinutý Waldemarem Jungnerem v roce 1899. Vyrábí se jako knoflíkové baterie s vnitřní kapacitou 50-2000 mAh, válcové s 2-5 Ah, prizmaticky uzavřené 5-50 Ah a otevřené s 5-5000 Ah. Díky jeho přednostem, jako je dlouhá doba skladovatelnosti a životnosti, rychlého nabíjení a vybíjení, schopnosti pracovat při nízkých teplotách, robustní konstrukci a konstantnímu vybíjecímu napětí byl přímý konkurent olověných akumulátorů. Ovšem jednou z hlavních nevýhod je toxicita kadmia a jeho vysoká cena. Dále také vysoká rychlost samovybíjení (zhruba 50 % za rok), kde se akumulátor musí po delším skladování opět nabít. Oproti novějším systémům také disponuje relativně nízkou gravimetrickou hustotou (50-60 Wh/kg). [12; 14]

Napětí naprázdno plně nabitého článku je přibližně 1,35 V. Za vybitý se považuje v momentě, kdy kapacita článku klesne pod napětí 1,0 – 1,1 V (více než o 50 % původní kapacity), kdy by měl být následně znovu nabitý, jinak může dojít k jeho poškození. Jako prevenci před takovým druhem defektu, instalují někteří výrobci do akumulátorů ochrany proti nadměrnému vybití. [14]

Na kladné elektrodě je aktivní materiál tvořen oxihydroxidem niklu (NiOOH) a na záporné houbovitě kadmium Cd. Elektrolyt je tvořen 30–35 % roztokem hydroxidu draselného KOH. Separátor pro běžné rozsahy teplot bývá vyroben z nylonových vláken a pro vyšší teplotní rozsahy z polypropylenu nebo anorganických vláken. Při vybíjecím cyklu se oxihydroxid na katodě mění na hydroxid nikelnatý Ni(OH)₂ a kadmium na anodě na hydroxid kademnatý Cd(OH)₂. [14]

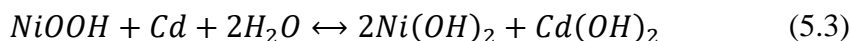
Vybíjecí reakce na záporné elektrodě:

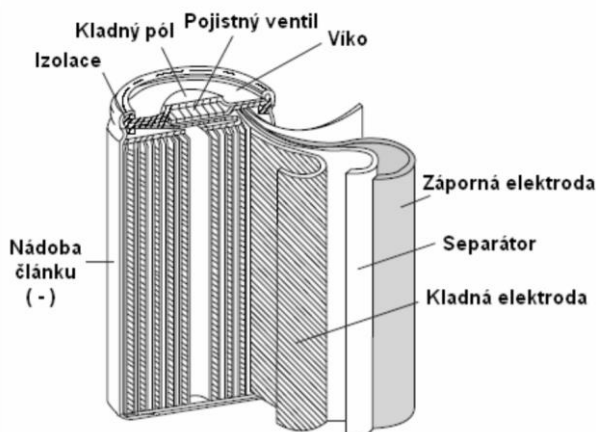


Na kladné elektrodě:



Celková reakce:





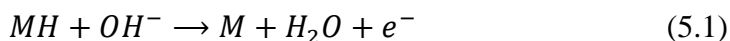
Obrázek 6 - vnitřní struktura prizmatického *NiCd* akumulátoru [12]

2.2.3 Nikl - metalhydridový akumulátor (*Ni-MH*)

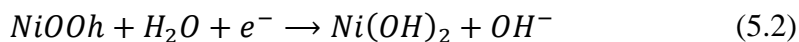
Tento typ funguje podobně jako Ni-Cd s tím rozdílem, že jako aktivní materiál pro zápornou elektrodu využívá místo kadmia slitiny kovů, které jsou schopné absorbovat do své krystalové mřížky vodík. Jejich výhody jako vysoká životnost, dlouhá doba skladovatelnosti a ekologická nezávadnost jsou vyváženy vysokou cenou (zhruba dvakrát vyšší než u Ni – Cd). Samovybíjení je zde teplotně závislé. S rostoucí okolní teplotou roste i samovybíjení i kapacita se zde liší. Při stejném svorkovém napětí (1,2 V) poskytují o 30 – 100 % vyšší kapacitu s podstatně vyšší hustotou energie. Díky nízkému vnitřnímu odporu jsou schopny dodávat a proud odpovídající až několikanásobku jejich kapacity. Proto nachází využití v harddiscích, kamerách nebo přenosných počítačích. Udává se, že počet nabíjecí/vybíjecích cyklů se pohybuje v rozmezí 500 – 2000 cyklů. Vyrábějí se ve válcovém nebo prizmatickém provedení kdy se kapacita jednoho článku pohybuje v rozmezí 0,5 – 5 Ah. Jako ochrana proti velkému podvybití nebo poškození článku se zde záporná elektroda (její aktivní materiál) předimenzovává. Konstrukce také obsahuje bezpečnostní ventily pro případ, kdy by došlo k nadměrnému vyvíjení plynného vodíku. [12; 14]

Na kladné elektrodě je aktivní materiál tvořen oxihydroxidem niklu (NiOOH) a pro zápornou elektrodu to jsou slitiny kovů obsahující prvky jako Pd, Ti, Cr, Fe, Sn, Co. Kvůli vysokým cenám některých ze zmíněných prvků jsou dnes využívány slitiny např. ZrCrNi , Mg_2Ni a $\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$. elektrolyt je tvořen roztokem oxihydroxidu niklu a separator syntetickým vláknem. [12; 14]

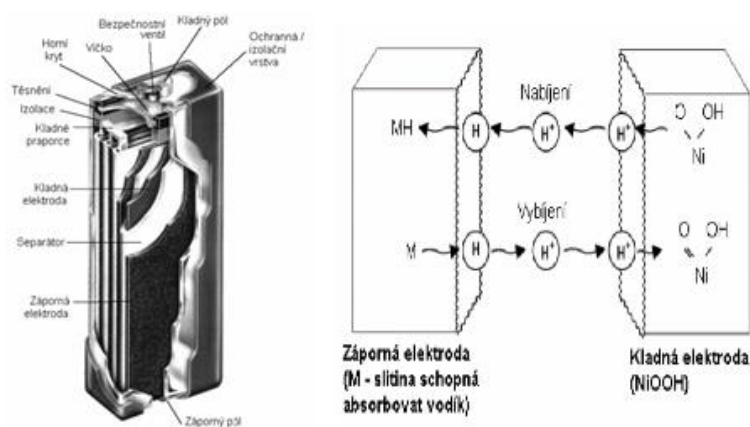
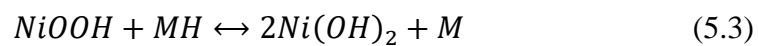
Vybíjecí reakce na záporné elektrodě:



Na kladné elektrodě:



Celková reakce:



Obrázek 7 – a) vnitřní struktura *Ni-MH* akumulátoru b) chemické reakce při procesu nabíjení/vybíjení [12]

3. LITHIOVÉ AKUMULÁTORY

Historie lithiových baterií sahá až do roku 1817, kdy lithium objevili Arswedson a Berzelius analýzou petalitové rudy. Samotné lithium bylo jako takové izolováno elektrolýzou oxidu lithného až v roce 1821. Jeho elektrochemické vlastnosti začal o sto let později zkoumat Lewis, a to díky výborným vlastnostem samotného lithia, jako je jeho nízká hustota ($0,534 \text{ g/cm}^3$), vysoká měrná kapacita (3860 mAh/g) nízký redoxní potenciál ($- 3,04 \text{ V}$), nízká váha. Zároveň je lithium nejvíce elektropozitivní prvek a také nejlehčí kov. Na začátku 70. let už byly na komerčním trhu dostupné první nenabíjecí lithiové baterie kdy později docházelo ke snaze vyvinout tyto baterie jako dobíjecí. [15]

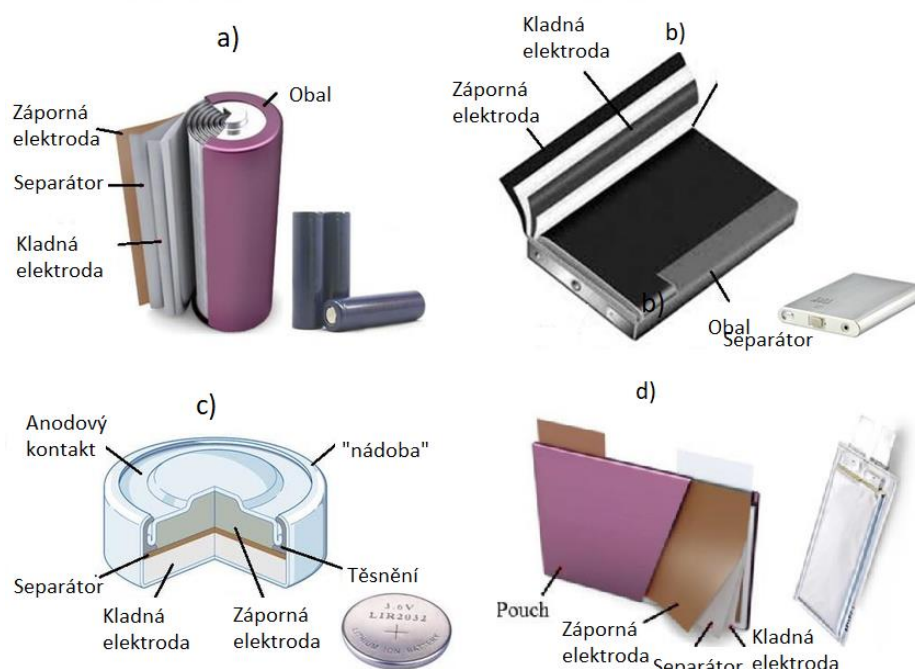
K přelomu došlo až roku 1978, když došlo k rozvoji interkalačních elektrod, kdy po změně složení lithiové elektrody bylo možné, aby docházelo k interkalaci iontů lithia. Interkalační process je v podstatě pohyb jednotlivých iontů z jedné elektrody ke druhé bez výrazné změny dané struktury elektrod. Výsledek tohoto procesu se nazývá interkalát. Postupně tedy docházelo k různým modifikacím a úpravám těchto článků. [15]

3.1 Lithno-iontový akumulátor

Jedná se o momentálně jedny z nejvíce komerčně užívaných baterií na trhu, a to díky jejich širokému spektru použití, od malých přenosných zařízení až po autobaterie do elektromobilů. Dalšími důvody pro jejich použití jsou vysoká hustota energie, nízká hodnota samovybíjení, dlouhá životnost v průběhu cyklování a široký teplotní rozsah použití. Standardní napětí článku se pohybuje okolo $3,6 \text{ V}$. Proto se často tyto články skládají do sériově paralelních zapojení pro zvýšení kapacity a napětí baterie. [3]

Jako elektrochemicky aktivní materiály jsou zde použity oxidy kovového lithia a oxidy dalších kovů jako je nikl, mangan, kobalt či hliník a pro kladnou elektrodu a pro zápornou lithiovaný grafit. Jako elektrolyty se používají směsi karbonátů, ve kterých jsou rozpuštěny lithné soli. [16]

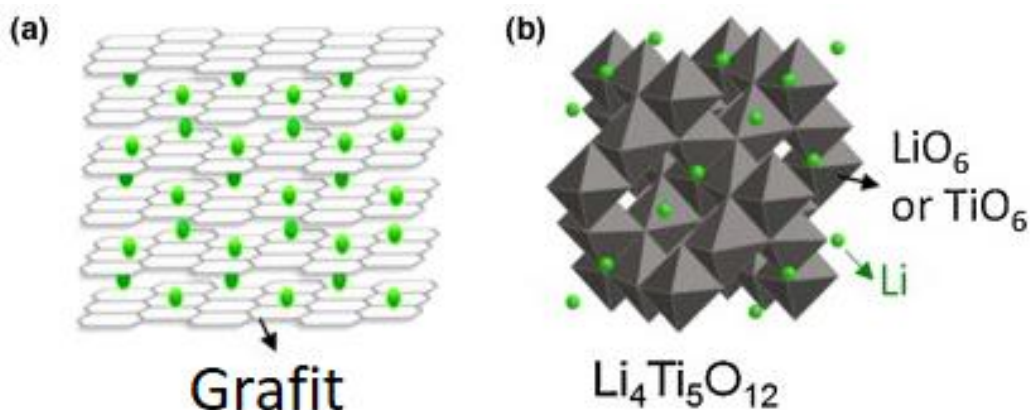
Li-ion akumulátory fungují na bázi reverzibilní interkalace a deinterkalace lithných iontů do materiálu katody (vybíjení) a materiálu anody (nabíjení). Elektrolyt ve kterém je rozpuštěna lithná sůl slouží pouze k transportu lithných iontů z jedné strany na druhou a do reakce samotné se nezapojuje. Li-ion akumulátory se vyrábějí v různých typech provedení (viz. Obrázek 8). [15; 16]



Obrázek 8 - typy li-iontových baterií a jejich vnitřní struktura a) cylindrický, b) prismatický, c) knoflíkový, d) pouch [16]

3.1.1 Anodové materiály Li-ion akumulátorů

V li-iontových bateriích je nezbytné použití jiných materiálů než čistého lithia (to se samostatně použít nedá). Důvodem je jeho špatná životnost tvorba dendritů (vlákna vznikající ve fázi vylučování látek na elektrodě). Ty mají za příčinu zhoršení parametrů baterie, mohou způsobit zkrat nebo spustit tepelnou reakci na katodě a tím spustit samovznícení baterie. V současné době se používají hlavně materiály na bázi grafitu a slitin lithia (viz. Obrázek 9). [17]



Obrázek 9 - struktury nejpoužívanějších anodových materiálů pro Li-ion baterie: a) grafit, b) Lithium titan oxid (LTO) [17]

3.1.1.1 Grafit jako anodový materiál

Uhlík, ve formě grafitu, jako materiál pro anodu je znám už více jak 20 let. Elektrochemická aktivita uvnitř materiálu vychází z interkalace lithia v grafénové struktuře (mezi jeho rovinami). Díky tomu dochází k dobrému transport lithia a zlepší se tím mechanická stabilita a elektrická vodivost. Tento materiál tedy nabízí kombinaci vlastností jako je nízká cena, dobrá dostupnost, nízký potenciál vs. Li/Li^+ , vysokou difúzi lithia, dlouhou životnost a nízkou změnu svého objemu v průběhu cyklování. Grafit se tedy nachází ve dvou formách, a to jako přírodní a syntetický. Využívá se v podobě grafitových uhlíků a tvrdých uhlíků. [17]

Grafitové uhlíky se vyznačují velkými grafitovými zrny. Tento typ materiálu dokáže dosáhnout téměř teoretických hodnot kapacity náboje. Dříve byla problémem jejich špatná kombinovatelnost s elektrolytem na bázi propylenkarbonátu (PC), který se často používá kvůli rychlému transport lithia a nízké teplotě tání. Elektrolyt totiž interkalu spolu s Li mezi rovinami grafitu, což způsobuje odplavování grafitu s následnými ztrátami kapacity.

K interkalaci zde dochází i bez interakce s rozpouštědlem. Následkem je tvorba pevné elektrolytické mezifáze (SEI-solid electrolyte interphase) mezi vrstvami grafitu. Jako řešení lze použít tenkou vrstvu amorfního uhlíku, která chrání potřebné okraje materiálu před vnikem elektrolytu. [16]

Tvrdé uhlíky disponují malými grafitovými zrny s neuspořádanou orientací, díky čemu jsou méně náchylné k odplavování. Mají mezi sebou malé otvory, které napomáhají malé a izotropní objemové expanzi materiálu. Také napomáhají ke zvýšení kapacity, která přesahuje teoretickou hodnotu 372 mAh/g. dělají tedy z tvrdých uhlíků materiál s vysokou životností a vysokou kapacitou. Ovšem vysoký podíl rovin exponovaných okrajů má za následek zvýšenou tvorbou SEI vrstvy, což snižuje coulombickou účinnost článku v prvních několika cyklech. [17]

3.1.1.2 LTO jako anodový materiál

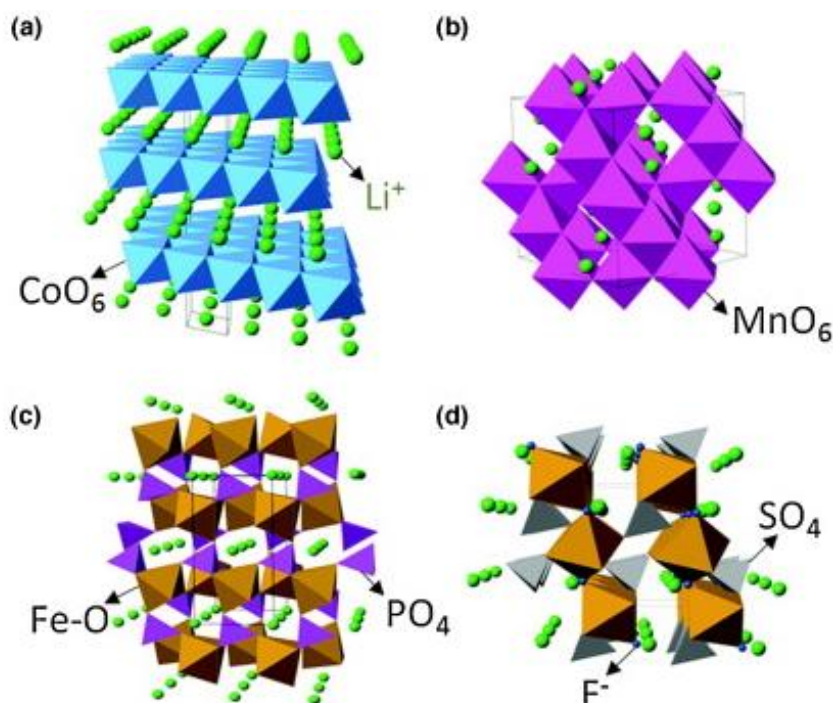
Tento materiál byl úspěšně komercializován díky kombinaci jeho výborných vlastností jako jsou dobrá tepelná stabilita, vysoká stabilita při velkém zatížení, dlouhá životnost, a to i na úkor vyšší ceny titanu, snížení napětí článku a snížení celkové kapacity. Vysoká hodnota nabíjecího a vybíjecího proudu vychází z mechanismu „nulového napětí“, což znamená, že fázová změna způsobená lithiací/delithiací elektrody vede pouze k minimální objemové změně objemu elektrody (0,2 %). [17]

Díky vyššímu potenciálu vůči lithiu 1,55 V vs. Li/Li^+ může článek pracovat v potenciálovém okně nad 1 V, což z velké části napomáhá k zastavení tvorby SEI vrstvy, který by mohla způsobit ztrátu lithia při tvorbě povrchové vrstvy na anodě. I v momentě, kdy se SEI vrstva vytvoří, malá objemová změna elektrody napomůže k její stabilitě. Díky tomu lze nanočástice LTO použít podobně jako jiný interkalační katodový materiál, což ale kvůli vysokému rozdílnému potenciálu vs. Li/Li^+ a malé teoretické kapacitě (170 mAh/g) vede k celkovému snížení kapacity. LTO lze také považovat za extrémně bezpečný materiál, a to kvůli jeho již zmíněnému vysokému napětí vůči lithiu, což zabraňuje v tvorbě dendritů lithia, a to i při vysokých hodnotách nabíjecích a vybíjecích proudů. U anod z LTO se ale povrchovým reakcím nelze zcela vyhnout. Materiál trpí silným plynováním způsobeným reakcemi mezi organickým elektrolytem a aktivním materiálem elektrody. Tento jev lze potlačit uhlíkovým ochranným povlakem, který

ovšem může také katalyzovat a urychlit rozklad elektrolytů při tvorbě SEI vrstvy. I přes tyto problémy mohou LTO anody vydržet až desítky tisíc cyklů. [16; 17]

3.1.2 Katodové materiály Li-iontových baterií

Interkalační katoda poskytuje pevnou „hostitelskou síť“ pro ukládání iontů jiného materiálu do své struktury. Ionty jsou sem vkládány a odebírány z této sítě reverzibilně. Lithium zde tvoří přijímané ionty a „hostitelskou síť“ tvoří kovové chalcogenidy, oxidy přechodných kovů a polyaniontové sloučeniny. Tyto sloučeniny lze rozdělit podle jejich krystalických struktur na vrstvené (a), spinelové (b), olivínové (c) a tavoritové (d). [16; 17]



Obrázek 10 - Krystalické struktury sloučenin pro katodový materiál Li-ion baterií [17]

Vrstvená struktura je nejstarší formou interkalačních sloučenin použitých pro katodový materiál. Chalcogenidy kovů jako TiS_3 a NbSe_3 byly v minulosti studovány pro jejich potenciálně dobré vlastnosti. U materiálu TiS_3 byla zjištěna jen částečná reverzibilita procesu, kdy docházelo k nevratným změnám struktury materiálu z triagonální (hranolové) na oktaedrickou při procesu lithiace. U materiálu NbSe_3 se tento problém neobjevil. Mezi dalšími typy chalcogenidů byl podrobně studován i materiál LiTiS_2 , a to kvůli jeho vysoké gravimetrické hustotě energie v kombinaci s dlouhou životností v průběhu cyklování. V dnešní době jsou výzkumu podrobeny spíše oxidy přechodných kovů a polyaniontové sloučeniny kvůli jejich vyššímu operačnímu napětí a

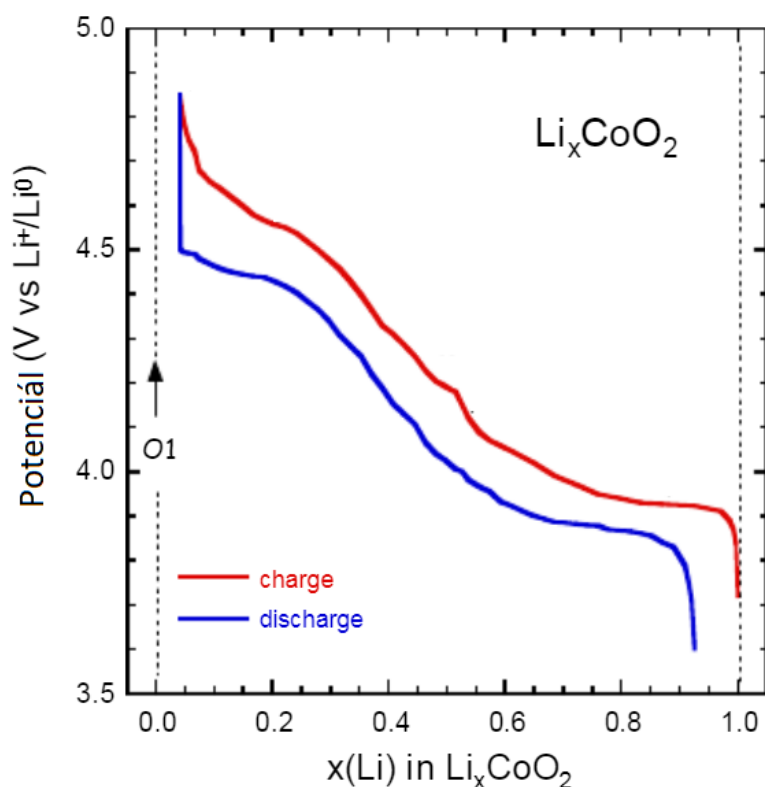
výsledné schopnosti lépe akumulovat energii. Tyto katody mají obvykle specifickou kapacitu v rozmezí 100-200 mAh/g a pracovní napětí v rozmezí 3 - 4,2 V vs. Li/Li⁺. [16; 18]

Tabulka 1 - Přehled vlastností katodových materiálů [3]

Krystalová struktura	Materiál	Měrná kapacita mAh/g			Napěťový potenciál vůči lithiu Li/Li ⁺
		Teoretická	Experimentální	Typická na trhu	
Vrstvené	LiCoO ₂	274	148	145	3,8
	LiNiO ₂	250	150	200	3,8
	LiMnO ₂	285	140	130	3,3
Spinel	LiMn ₂ O ₄	148	120	/	4,1
Olivín	LiFePO ₄	170	165	170	3,4

3.1.2.1 LiCoO₂ jako katodový materiál (LCO)

Jedná se o komerčně nejstarší a nejúspěšnější vrstvený katodový materiál z oxidů přechodných kovů a je i v dnešní době využíván ve velkém množství Li-ion baterií. Kobalt a Lithium jsou umístěné v oktaedrických místech, které zabírají střídavě jednotlivé vrstvy a tvoří hexagonální symetrii (viz. Obrázek 10 (a)). Teoretická specifická kapacita se pohybuje okolo 274 mAh/g (reálná ≥ 155 mAh/g) a teoretická objemová kapacita okolo 1363 mAh/cm³. Disponuje také nízkou hodnotou samovybíjení, vysokým vybíjecím napětím (3,6 V vs. Li/Li⁺) a dostatečnou cyklovatelností (v případě použití správným způsobem). Problémem tohoto typu materiálu jsou zejména vysoká cena (vysoké náklady na kobalt), malá tepelná stabilita a rychlý pokles kapacity při vysokých hodnotách proudů. Nízká tepelná stabilita se zde vztahuje k exotermickému uvolňování kyslíku při zahřívání této katody na určitou hodnotu, kdy dojde k úniku kyslíku a baterie může vzplanout. Dalším faktorem, který může trvale zhoršit některé vlastnosti článku je zátěž článku takzvaným „deep cycling“. To znamená delithiaci nad 4,2 V (extrakce více než 50 % Li), kdy dochází ke snížení cyklického výkonu. Pro zmírnění těchto jevů byly testovány různé příměsové oxidy kovů (Al₂O₃, B₂O₃, TiO₂) jako povlaky, aby snížili strukturální změnu LCO, a to vedlo ke zvyšování stability a výkonu. [17; 18]



Graf 1 - Nabíjecí a vybíjecí charakteristika Li_xCoO_2 [19]

3.1.2.2 LiNiO_2 jako katodový materiál (LNO)

Tento materiál má stejnou krystalovou strukturu jako LiCoO_2 , podobnou teoretickou specifickou kapacit (275 mAh/g), nižší toxicitu, vyšší hustotu energie a je podstatně levnější. Hlavním problémem je však syntéza stechiometrického LiNiO_2 , protože zde dochází k míchání kationtů mezi ionty lithia a niklu. Přebytek iontů niklu, který je usazen ve vrstvách lithia brání plynulému pohybu iontů lithia během cyklování, což zhoršuje výkon článku. Materiál navíc v průběhu cyklování prochází několika strukturálními změnami v závislosti na hodnotě x v Li_xNiO_2 . Například pro $1 \geq x \geq 0,25$ je to romboedrická fáze \rightarrow monolitická fáze \rightarrow romboendrická fáze \rightarrow dvoufázová oblast. [17; 18]

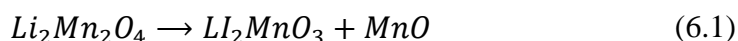
Jak už bylo zmíněno, LiNiO_2 je tepelně méně stabilní jako LiCoO_2 . důvodem je, že Ni^{3+} je snáze redukován než Co^{3+} . Pro potlačení tohoto jevu byla zjištěna účinná metoda nahrazení niklu kobaltem. Dále se při tepelné nestabilitě při vysokém stavu nabití používá doping materiálu manganem a hliníkem, což zlepší tepelnou stabilitu a elektrochemický výkon článku. Výsledkem je tedy komerčně použitý materiál $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) v bateriích Panasonic používaných pro elektromobily Tesla. Bylo ale zjištěno, že při zvýšené teplotě (40 – 70°C) může dojít k růstu SEI vrstvy a tím dojít ke snížení celkové kapacity baterie. [16; 17; 18]

3.1.2.3 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ jako katodový materiál (NMC)

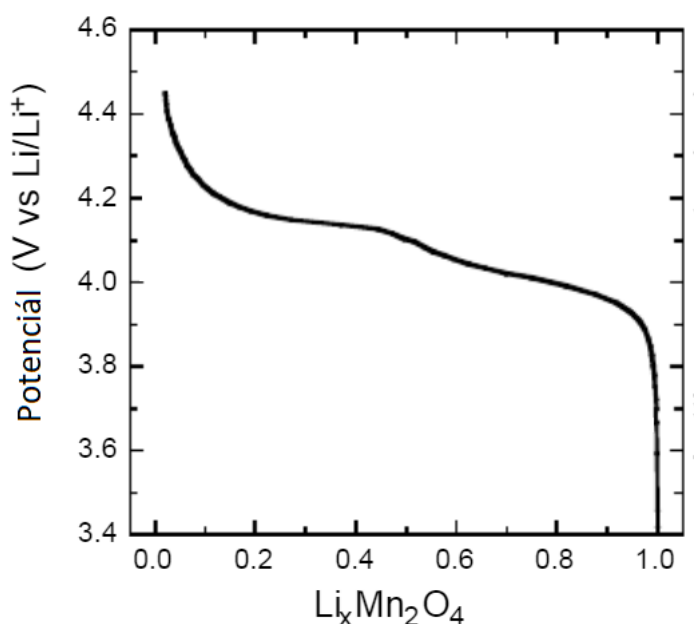
Tento katodový materiál má oproti LCO podobnou nebo vyšší dosaženou specifickou kapacitu, podobné provozní napětí a nižší cenu (snížení obsahu Co). Na trhu je velice rozšířena jeho kombinace $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$. Nedávné pokusy, jako například výroba makroporézního NMC ukázaly, že je schopné dosáhnout reverzibilní kapacity až 234 mAh/g a to i v cyklování za vyšších hodnot (okolo 50 °C). Jako další katodový materiál se stejnými prvky v jiném poměru je $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$. [17]

3.1.2.4 LiMn_2O_4 jako katodový materiál (LMO)

LMO je jedním z nejatraktivnějších materiálů pro skladování energie díky své své reverzibilní a rychlé interkalaci a deinterkalaci lithiových iontů a nízké ceně. Na rozdíl od LCO a LNO má trojrozměrnou rámcovou strukturu nazývanou spinel. Zjistilo se, že elektrochemický výkon tohoto spinelu je nejlepší při napětí ~4 V vs. Li/Li^+ kvůli eliminaci vedlejšího produktu $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_4$. I tak je ale možné pozorovat přítomnost $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_4$ na povrchu LiMn_2O_4 na konci procesu vybíjení jako produkt nadměrného výboje. Poté by tedy mohl být MnO rozpuštěn z $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_4$ na povrch LiMn_2O_4 což vede ke tvorbě HF kyseliny z elektrolytu. To popisuje rovnice 6.1: [18]



LMO trpí zejména problémem s úbytkem kapacity při teplotě nad 55 °C a to kvůli nestabilitě spinelu s elektrolytem a fázovým přechodům, což má za následek rozpouštění manganu na rozhraní elektrod a elektrolytu. Jednou z metod na řešení tohoto problému se ukázalo použití ochranných povlaků elektrod, díky kterým dojde ke snížení přímého kontaktu elektrod s elektrolytem. Na povlaky jsou použity materiály jako B_2O_3 , ZnO nebo TiO_2 . Dále se pro zlepšení vlastností používal doping materiály Al, Co nebo Cr, které zlepšily cyklovatelnost na úkor počáteční kapacity článku. [16; 18; 20]



Graf 2 - Nabíjecí a vybíjecí charakteristika $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [19]

3.1.2.5 LiFePO₄ jako katodový materiál (LFP)

Při zkoumání nových katodových materiálů byla vyvinuta nová třída sloučenin zvaná polyaniontym, která zvyšují redoxní potenciál katody, kterou zároveň stabilizuje. LFP se vyznačuje svou olivínovou strukturou, která je známá pro svou dobrou tepelnou stabilitu a pro své dobré elektrochemické vlastnosti. Potenciál tohoto materiálu je 3,4 V vs. Li/Li⁺. Intenzivní výzkum vedl k významnému zlepšení výkonu. Bylo zjištěno, že zmenšení velikosti částic spolu s ochranným uhlíkovým povlakem a doppingem katodového materiálu jsou účinnými nástroji k dalšímu zvyšování výkonu baterie. Vysokého výkonu lze dosáhnout i bez použití uhlíkových povlaků a to tak, že se částice normální velikosti nahradí nanočásticemi a do katody se zaimplementují vodivé uhlíkové nanočástice. [17; 21]

3.1.3 Elektrolyty Li-iontových baterií

Elektrolyt v bateriích plní funkci přenosu iontů lithia z jedné elektrody k druhé při procesu cyklického nabíjení a vybíjení. Je tvořen materiálem, který obsahuje lithnou sůl. V komerčním sektoru musí elektrolyty splňovat určité náležitosti jako (dosáhnout všech zmíněných požadavků je opravdu obtížné): [21]

- Jako opatření před redukcí nebo oxidací, musí mít široké potenciálové okno (široké rozpětí potenciálu)
- Vzhledem k tomu, že elektrody při cyklování mění svůj objem, musí být zajištěn dostatečný kontakt na rozhraní elektroda/elektrolyt
- Musí být zajištěna dostatečná vodivost pro lithiové ionty v rozsahu pracovních teplot dané baterie
- Při vysokém proudovém zatížení, musí být zajištěna jeho elektrochemická stabilita
- Co se materiálu týče, jsou tu požadavky na jeho nehořlavost a nezávadnost při zkratu, ideálně netoxický a levný.

Elektrolyty lze rozdělit do dvou až tří kategorií. Na elektrolyty kapalně jako karbonáty a iontové kapaliny a gelové nebo tuhé, kde se většinou jedná o polymerní matici zbotnalou kapalinou. [21]

3.1.4 Separátory

Jedná se o porézní membránu, která slouží k oddělení elektrolytu a elektrod. Hlavním požadavkem je elektronová nevodivost a propustnost iontů lithia. Separátory jsou často vyrobeny z polyethylenu (PE), polypropylenu (PP) nebo tetrafluorethylenu (PTFE). Došlo i na použití polyimidů, které jsou dostatečně chemicky i tepelně odolné, některé až do 450 °C, a odpadá u nich starost s potřebou řešit hořlavost. Výhody použití PE je, že při vyšších teplotách okolo 130 °C se částečně rozpustí, čímž se uzavřou póry, a to slouží jako ochrana před případným zkratem v průběhu cyklického nabíjení a vybíjení. Jelikož má PP oproti PE vyšší bod tání, slouží jako mechanická podpora. [21]

4. SONDO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY (NA-ION)

Jedná se o akumulátory podobné lithno-iontovým s tím rozdílem, že jako aktivní prvek je zde použit sodík místo lithia. V počátcích výzkumu Li-ion se zkoumali i Na-ion baterie, u kterých ale nebyl patrný takový pokrok. Problémem se ukázaly být materiály pro obě elektrody. V dnešní době jsou hlavními důvody pro výzkum baterií se sodíkem jako aktivním prvkem jeho vysoká dostupnost, nízká cena a netoxicitá. [22]

Sodík je tedy jedním z nejhojněji rozšířených prvků na Zemi a vykazuje podobné chemické vlastnosti jako Li. Základní princip článků je také podobný. Podobně jako lithno-iontové, fungují na interkalačním procesu. Důležité charakteristické vlastnosti jsou zde určeny hlavně použitými elektrodovými materiály. Takové materiály můžeme hledat ve strukturách, které fungují i pro LIB systémy. Je to proto, že otevřená krystalická struktura, která umožňuje interkalaci lithia, je často vhodná i pro interkalaci sodíku. Ovšem při zkoumání vrstveného materiálu Na_xO_2 (kde $x = \text{Cr, Mn, Fe}$) vykazovaly Na-ion články poloviční teoretickou hodnotu kapacity. [22; 23]

4.1 Materiály pro zápornou elektrodu Na-ion akumulátorů

4.1.1 Grafit a jiné uhlíkové struktury

Ze všech hostitelských struktur lze grafit považovat za teoreticky zcela vyhovující. Důvodem jsou slabé vazby mezi jednotlivými grafeny, a proto může interkalovat nejen s kationty ale také s anionty různých velikostí tvořící širokou škálu interkalačních sloučenin grafitu označovaných jako GIC. [22]

Protože Li a Na sdílejí některé ze společných vlastností jako alkalické kovy, tak se předpokládá, že je logické převést poznatky z lithno-iontových baterií do systémů lithno-sodných. Na^+ má ovšem větší poloměr než Li^+ , což ovlivňuje hromadný transport iontů sodíku do uhlíkové struktury s jeho následným skladováním. Kvůli tomu je nevhodné použít většinu anodových materiálů pro lithno-iontových materiálů v sodno-iontových bateriích. Kvůli tomuto problému byla zjištěná kapacita při sodaci/desodaci článku pouze 35 mAh/g. Některé teoretické výpočty ukazují, že vzdálenost mezivrstvy v grafitu je zhruba 0,34 nm, přičemž sodný iont potřebuje minimální vzdálenost 0,37 nm. [24]

Jedním z řešení tohoto problému může být interkalace rozpuštěného sodného iontu na grafit za použití diglymu jako rozpouštědla elektrolytu. I přes to, že tento iont má relativně velké rozměry, vykazuje toto řešení vysoce reverzibilní elektrodovou reakci. Redoxní potenciál zde lze doladit pomocí změny typu etherového rozpouštědla. Dalo by se očekávat, že kvůli velikosti sodných iontů může docházet k delaminaci grafitové vrstvy. Pro řešení bylo navrženo zvýšení van der Waalsovi interakce mezi grafitem a rozpouštědlem. Tímto procesem se ovšem zatím dosáhlo kapacity pouze okolo 100 mAh/g, kdy dalším problémem je i omezená oxidační stabilita etherů, která brání v použití tohoto řešení s vysokonapětovými katodovými materiály. [22; 25]

Jako alternativu ke grafitu lze použít neuspořádané uhlíky, které se používali v ranných komerčně dostupných LIB. Při použití elektrolytů s konvenčními rozpouštědly na bázi karbonátů totiž mohou ukládat i ionty sodíku. Vnitřní struktura těchto neuspořádaných uhlíků se ale může značně lišit, protože jsou závislé na parametrech

jejich syntézy a použitých prekurzorech, čímž se mohou lišit i jejich jednotlivé napěťové profily. Tento mechanismus ale potřebuje ještě další zkoumání. Jako další je problém s malou kinetikou a vysokou nevratnou kapacitou v prvním cyklu, což je spojeno se skladováním sodíku v neuspořádaných uhlících a tvorbou SEI vrstvy. [22; 25]

4.1.2 Slitiny kovů

Další slibnou cestou, kterou se ubrat při volbě anodových materiálů jsou slitiny kovů. Sodík a lithium totiž tvoří řadu slitin v chemických skupinách 13, 14, 15. Hlavním lákadlem je jejich teoretická kapacita, která dosahuje hodnot $\text{Li}_{15}\text{Si}_4 = 3578 \text{ mAh/g}$ a $\text{Li}_{15}\text{Sn}_4 = 847 \text{ mAh/g}$, což je mnohonásobně více než pro použití grafitu. Intermetalické sloučeniny jsou ale kvůli své velice rozdílné elektronegativitě křehké a mají vysoký bod tání. [25]

Slitiny tvořené lithiem se častěji používají jako záporné elektrody kvůli jejich nízkému pracovnímu napětí (1 V vs. Li/Li^+). Prakticky ale nejsou dobře využitelné kvůli jejich několika problémům. Jde o objemovou expanzi celé elektrody, a to až v řádech stovek procent, nedostatečnou tvorbu SEI vrstvy a nevratné počáteční kapacitě. Řešení zde nachází použití například nanisizingu nebo navržení jiného složení pojiva a elektrolytu, které je sice zmírní, ale ne na tolik aby byly bezpečně komerčně použity. [23; 25]

V případě sodno-iontových baterií tedy dává větší smysl použít slitiny než grafit. Ukázalo se i, že průměrný potenciál sodnace slitin je o 0,15 V nižší než v případě lithiové reakce. V případě použití křemíku to znamená, že potenciál sodace pro vznik intermetalické fáze s teoretickou kapacitou 954 mAh/g je velmi blízko potenciálu pokovení. Je tedy těžké formovat ho do této fáze elektrochemicky. Teoreticky tedy bylo navrženo použít spíše amorfní než krystalický křemík. Pořád ale chybí jednoznačné důkazy o reverzibilitě skladování většího množství sodíku v křemíkových elektrodách. [23; 25]

Při použití sodíku a krystalického cínu se zjistilo, že dochází k tvorbě sloučeniny v několika fázích a to NaSn_5 , NaSn , Na_3Sn a konečné fázi $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$. Ty experimentálně umožnili plnou sodiaci. Na úkor velké objemové expanze (420 %) je možné dosáhnout teoretické kapacity 847 mAh/g. Další slibnou slitinou je antimon, který je teoreticky schopný dosáhnout hodnoty kapacity 660 mAh/g. U něho bylo prozkoumáno vložení Na do krystalického Sb za vzniku přechodných fází Na_xSb , kdy většina fází byla amorfní a konečným produktem byl vznik hexagonálního Na_3Sb . I zde se ale objevil problém s expanzí elektrody (o 293 %), což mělo vliv na cyklovatelnost při zatížení vyššími proudy. Jako další slitinou byla zkoumána NaGe, která poskytovala kapacitu 396 mAh/g. Tato slitina je ovšem zatížena problémy se špatnou cyklovatelností a pomalou kinetikou. Také fosfor byl testován jako možný anodový materiál. Disponuje teoretickou kapacitou 2596 mAh/g, a to při použití červeného alotropu (jedna z forem fosforu) přičemž redoxní potenciál je na úrovni 0,4V vs. Na^+/Na . Bohužel, tyto výborné vlastnosti, jako u ostatních slitin, doprovází velká objemová expanze elektrody a značný rozklad elektrolytu. Kromě toho, má fosfor i poměrně nízkou elektrickou vodivost. [22; 23; 25]

Jak je patrné z odstavce výše, hlavním problémem slitin je tedy objemová expanze elektrod, která má za následek kontinuální mechanické poškození elektrody s následným prudkým zhoršením elektrochemických vlastností článku. Pro zmírnění těchto jevů byly v posledních letech navrženy určité kroky. Jedním z těchto možných kroků je příprava nanostruktur, které pomohou článku lépe zvládat objemové změny, které nebudou mít

následně tak destruktivní účinky. Při jednom pokusu byli použity holé Sn nanovlákná využívající Triton X-100 jako induktoru za pomoci jednoduché nanosení elektrodopozicí. Ty vykazovali dobrou cyklickou stabilitu s počáteční kapacitou 816,37 mAh/g s 95 % zůstatkem kapacity v průběhu 100 cyklů při 0,1 C. Problémem se ale ukázala být nízká coulombická účinnost, která si žádá další zkoumání. [25]

Dalším možným krokem je navrhnout M intermetalika, kde M je elektrochemicky negativní prvek (Sn, Sb, P, Ge). Zde se převádí intermetalika na kompozit M/Sn v prvním cyklu článku. Prvek M zde působí jako elektrochemicky neaktivní matice pro zmírněné objemových změn elektrody v průběhu sodiace/desodiac. Následkem je zvýšení vodivosti celého systému. Byly zkoumány slitiny jako M-Sn (za složení $M^{1/4}$ Cu, Ni a Co), M-Sb ($Al^{1/4}$ Al, Cu, Zn, Mo a Bi) a M-P ($M^{1/4}$ Fe, Ni). [23; 25]

Je možné využít slitiny, kde je M prvek (Sn, Sb, P, Ge) elektrochemicky aktivní složkou. V tomto systému fungují dvě kovové fáze tak, že se navzájem vyrovnávají, čímž zmírní hodnotu objemové expanze. SnSb je poprvé sodován za vzniku amorfního Na_3Sb a Sn s následným sodováním Sn na $Na_{15}Sn_4$. Lze tedy dosáhnout toho, že si elektroda udrží dobrý elektrický kontakt během sodiace/desodiac, a to při počáteční kapacitě 544 mAh/g a dobré cyklovatelnosti, při které si zanechá 80 % své původní hodnoty v průběhu 50 cyklů. [22; 25]

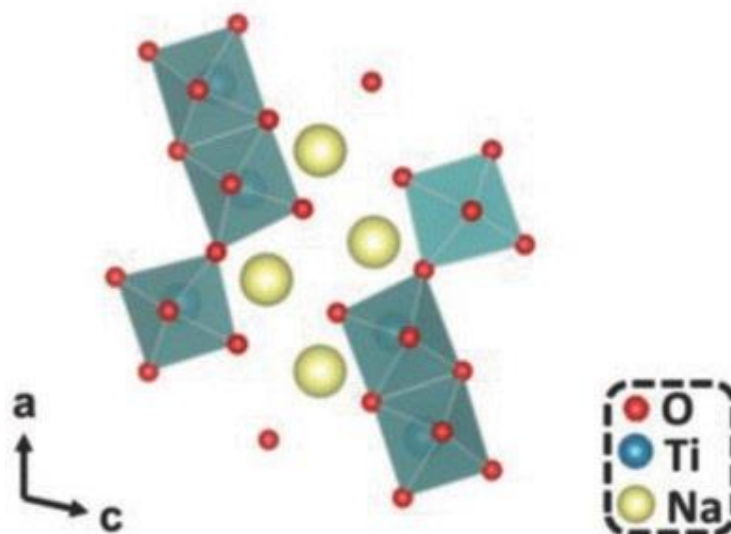
4.1.3 Sloučeniny na bázi Titanu

Titan je jedním z nejhojnějších kovů. Nejdříve byl tento elektrodový materiál studován pro lithno-iontové a později i pro sondo-iontové akumulátory. Jeho sloučeniny jako jedny z mála dosahují schopnosti reverzibilní interakce se sodíkem a lithiem s nízkým redoxním potenciálem. Jejich elektrochemický výkon ale velice závisí na použitém elektrolytu a pojivu. Kompozity na bázi titanu ale obecně nabízí malou specifickou kapacitu kvůli omezením při ukládání Na do jejich struktury. Byly zkoumány sloučeniny jako $Na_2Ti_3O_7$, $Na_4Ti_5O_{12}$, $Li_4Ti_5O_{12}$ a $Na_2Ti_6O_{13}$. Spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ vykazoval reverzibilní kapacitu 155 mAh/g. Při použití NaAlg pojiva vykazoval článek nižší kapacitu. Chování tohoto materiálu při interkalaci silně závisí na velikosti elektrody a okolní testovací teplotě. Vzhledem k těmto výsledkům byl zkoumán kompozit $Na_4Ti_5O_{12}$. Bohužel bylo dosaženo nízké reverzibilní kapacity, a to 56 mAh/g při 50 cyklech. [22; 23; 25]

Vrstvený $Na_2Ti_3O_7$ se po vybití transformuje na $Na_4Ti_3O_7$ (s přibližnou kapacitou 200 mAh/g) s napětím 0,3 V vs. Na^+/Na , což je nejnižší hodnota interkalačního potenciálu mezi zmíněnými oxidy. Díky optimalizaci složení elektrolytu a pojiva nabídl tento materiál relativně vysokou počáteční kapacitu 188 mAh/g v NaFSI/PC elektrolytu s NaAlg pojivem. [25]

Dalším studovaným oxidem byl $Na_2Ti_6O_{13}$ s dvourozměrnou vrstvenou strukturou. Při jeho použití v podobě nanodrátů byla výsledná reverzibilní kapacita větší než 40 mAh/g s nejnižším potenciálem kolem 0,8 V. Bylo zjištěno že, tento materiál vykazuje velkou cyklovatelnost, kdy po 5000 cyklech při 20°C bylo zachováno 85% původní kapacity. [23; 25]

Vrstvený ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)



Obrázek 11 - Struktura vrstveného $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [26]

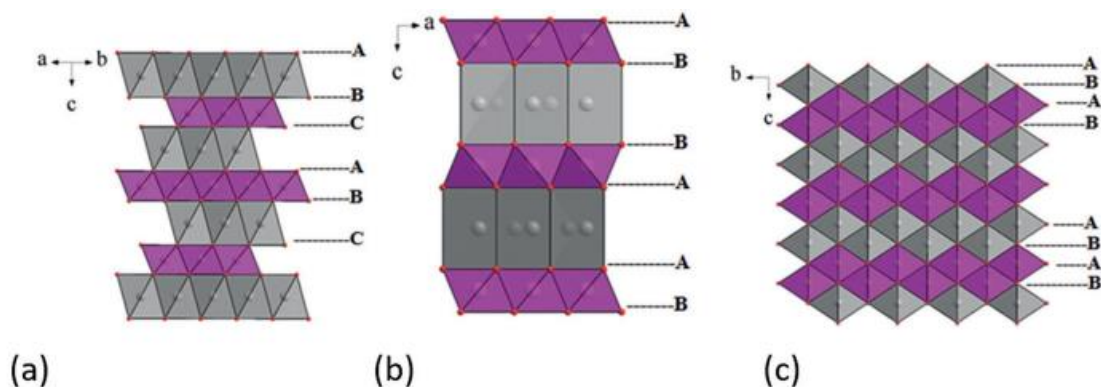
4.2 Materiály pro kladnou elektrodu Na-ion akumulátorů

Jako katodový materiál se využívá hlavně sloučenin obsahující kationty přechodných kovů, jako jsou Co, Mn, Fe nebo Ni. Tyto prvky jsou zde tedy použity jako oxidačně/redoxně aktivní prvky. Zde se může opět přihlídnout k LIB katodovým materiálům jako je například LiCoO_2 , kde se může diskutovat o nahrazení lithia sodíkem, tedy NaCoO_2 . [22]

Existují tedy dva hlavní typy materiálu pro kladné elektrody, a to vrstvené oxidy přechodných kovů a polyaniontové sloučeniny. První zmíněný typ materiálu je atraktivní hlavně kvůli jeho vysoké teoretické kapacitě, která se blíží hodnotě 250 mAh/g. Dalším typem jsou zmíněné polyaniontové sloučeniny, které jsou vyhledávány kvůli jejich strukturní rozmanitosti, vysoké reverzibilitě interkalace/deinterkalace iontů Na a vysokého pracovního potenciálu. [22; 23]

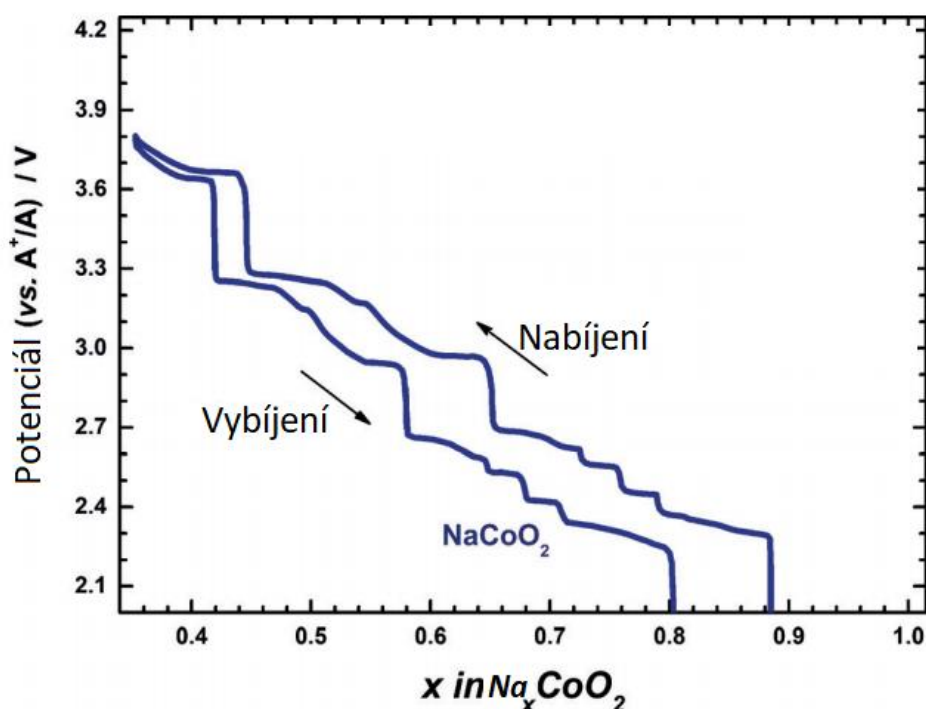
4.2.1 Vrstvené oxidy přechodných kovů

Jak již bylo zmíněno, jedněmi ze zástupců tohoto typu materiálu jsou LiCoO_2 a NaCoO_2 . Hlavním rozdílem těchto materiálů je tedy jejich potenciál, který se liší vzhledem ke stupni interkalace a to o 0,4 až 1 V. Dalším rozdílem je, že materiál s obsahem Li si drží svoji strukturu O_3 , a to i když je obsah lithia nižší než 0,5. U materiálu s Na ovšem dochází při nízkém obsahu Na (pod 0,5) k přechodu ze struktury O_3 na strukturu P_3 , což má za následek snížení reverzibility a snížení teoretické kapacity zhruba na polovinu. Pro vysvětlení, písmena O a P označují oktaedrické a hranolové strany obsazené Na a čísla 2 a 3 počet kyslíkových vrstev (viz Obrázek 12). [22; 23]



Obrázek 12 - Přehled struktur vrstvených oxidů přechodných kovů, kdy a) O3, b) P2 a c) O2 [22]

Další vrstvený oxid NaFeO_2 může dodat specifickou kapacitu v rozmezí od 80 do 100 mAh/g při omezení potenciálu na 3,4 V, kdy v průběhu cyklování a překročení této hodnoty dochází k ztrátě kapacity z důvodu nevratných strukturálních změn. Tento problém se ovšem ukázal i při ekvivalentním materiálu s lithiem místo sodíku. Částečným řešením se ukázalo být nahrazení Fe. Například při využití $\text{NaFe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$, vykazoval materiál specifickou kapacitu 140 mAh/g při cyklování v rozsahu od 2 do 3,8 V vs. Na/Na^+ . Při nahrazení Fe pomocí Co za vzniku $\text{NaFe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ materiál vykazoval reverzibilní kapacitu 160 mAh/g v napěťovém okně 2 – 4,5 V vs. Na/Na^+ . Pomocí těchto substitucí materiálu bylo dosaženo i lepších napěťových profilů. [22; 23]



Graf 3 - nabíjecí a vybíjecí charakteristika Na_xCoO_2 [22]

4.2.2 Vrstvené oxidy přechodných kovů s přebytkem lithia v přechodné kovové vrstvě

Tento princip pochází z materiálu Li_2MnO_3 [neboli $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$], kde je jedna třetina Mn v přechodném kovu nahrazena Li vrstvou. Tímto způsobem bylo dosaženo teoretické kapacity 450 mAh/g. Prakticky se ale dosáhlo hodnoty 250 mAh/g při použití nanočástic, kde se zvětšující se velikostí částic kapacita klesala. Dosažená kapacita u nanočástic se ovšem v průběhu cyklování také zmenšovala kvůli jejich strukturální transformaci. Integrované materiály $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (kde $\text{M} = \text{Mn, Ni, Co, Fe}$) složené z Li_2MnO_3 a LiMO_2 dosahovali kapacity vyšší než 250 mAh/g v průběhu cyklování při potenciálovém okně vyšším než 4,5 V. To je důvodem rostoucího zájmu o tyto vysokokapacitní katodové materiály s cílem stabilizace jejich kapacity v průběhu cyklického nabíjení a vybíjení. Pro potlačení transformace strukturálních změn a stabilizace kapacity v průběhu cyklování může být použit doping materiálu některými z prvků jako Na, Mg, Sn a K. K tomu může rovněž dopomoci povrchová úprava pomocí materiálů jako Al_2O_3 , ZnO nebo AlPO_4 . [22]

Podobně jako u systémů LIB, přítomnost iontů v Li vrstvě přechodných kovů pro systémy SIB zvyšuje specifickou kapacitu materiálu a jeho stabilitu. Přítomnost Li iontů umožňuje, aby ve sloučenině zůstalo více sodných iontů při vysoké hodnotě napětí, což má za následek zachování struktury P2 při cyklování. Jeden z pokusů za použití $\text{Na}_{0,85}\text{Li}_{0,17}\text{Ni}_{0,21}\text{Mn}_{0,64}\text{O}_2$ dosáhl stálé kapacity 100 mAh/g v potenciálovém okně 2 – 4,2 V vs. Na/Na⁺. Zjistilo se, že méně než 5 % lithia zde bylo odstraněno při plné oxidaci a zbylé lithium sloužilo ve vrstvě přechodného kovu jako stabilizátor. Li zde pomáhá udržet více iontů Na v prizmatických oblastech, což stabilizuje strukturu P2 i při cyklování s vysokou hodnotou napětí. [22; 23]

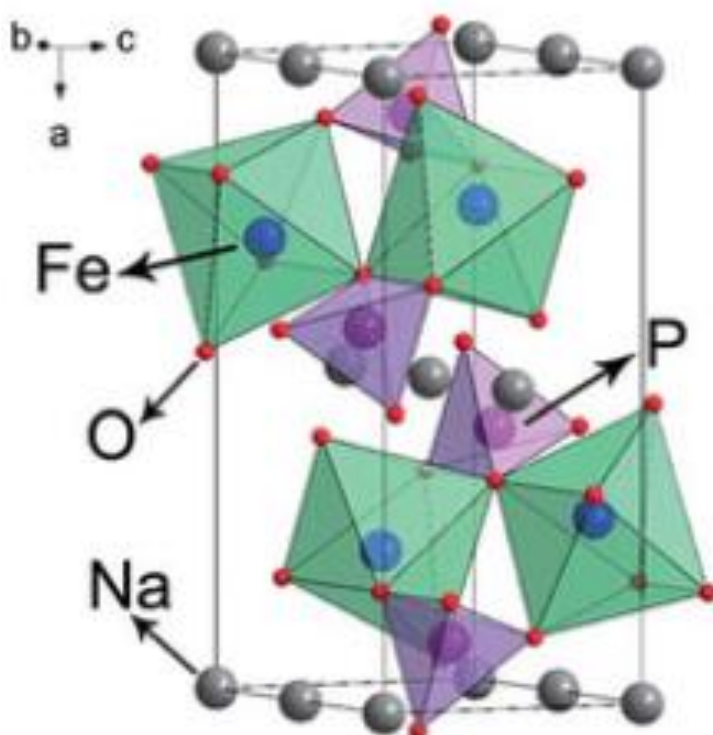
4.2.3 NaMn_2O_4

Zatím co je LiMn_2O_4 perspektivním katodovým materiálem pro LIB systémy díky své redoxní aktivitě Mn při zhruba 4 V vs. Li/Li⁺, který vykazuje reálnou kapacitu 110 mAh/g, nepodává jeho ekvivalent v podobě NaMn_2O_4 v systémech SIB tak dobré výsledky. Hlavním problémem je jeho transformace v průběhu cyklického nabíjení/vybíjení ve vrstvenou strukturu, kdy tedy vykazuje špatnou stabilitu struktury. Dále disponuje kapacitou pouze 65 mAh/g v napěťovém rozsahu od 2 do 4 V. I redoxní potenciál je zde snížen na hodnotu 3 V vs. Na/Na⁺. [22; 23]

4.2.4 NaFePO_4

Jedná se o polyaniontové sloučeniny s olivínovou strukturou. Oproti vrstveným oxidům přechodných kovů nejsou zatíženy omezeným potenciálovým oknem, u kterých při vyšších napětích dochází ke změnám struktur, tudíž můžou fungovat na vyšších napětích. Materiál NaFePO_4 se může nacházet ve dvou fázích, a to jako olivín nebo maricit. Problémem u maricitové je, že je elektrochemicky neaktivní kvůli absenci difúzních drah Na. Proto se přistoupilo na využití olivínové struktury. Ukázali se ale i pokusy, kdy by mohla být maricitová struktura teoreticky elektrochemicky aktivní, když se v ní použijí nanočástice. NaFePO_4 lze získat delithiací materiálu LiFePO_4 s jeho následnou sodací. Tento materiál je pozoruhodný díky jeho vlastnostem jako je zachování původní struktury v průběhu prvních 50 cyklů, stabilním pracovním napětím

2,7 V a praktickou kapacitou okolo 125 mAh/g, což je 80% teoretické hodnoty. [22; 23; 27]

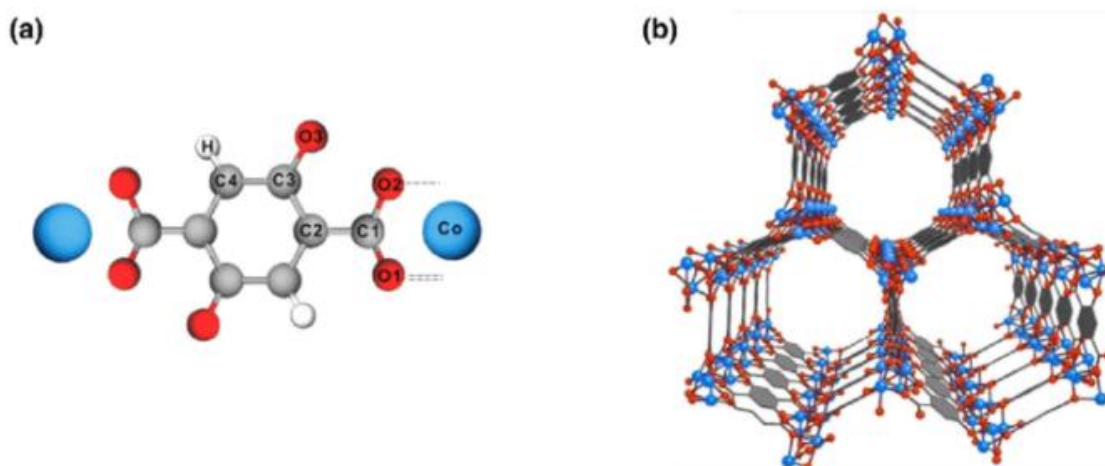


Obrázek 13 - struktura olivínového NaFePO₄ [28]

4.3 Kovo-organické rámce (MOF)

Vzhledem k tomu, že sodno-iontové akumulátory fungují na interkalačním procesu, dochází zde k hledání ideálních materiálů s velkou plochou, vysokou elektrickou vodivostí a přizpůsobivostí velikosti pórů. Jako potenciální možné řešení se mohou považovat MOF struktury (metal organic framework) a to díky jejich kontrolovatelné morfologii, četnosti pórů, velké aktivní ploše a multifunkčnosti. [29]

MOF struktury se skládají z kovových rámců a organických linkerů. Kovové oblasti obsahují ionty přechodných kovů a organické linkery jsou typicky molekuly s N⁺ nebo O⁻ donorovými atomy jako pyridyl a polyaminy. [29]



Obrázek 14 - a) stavební blok MOF struktury, b) Co-MOF struktura [30]

MOF materiály jako anody pro sodno-iontové baterie lze stručně rozdělit do tří kategorií na uhlíkové MOF struktury s velkou vzdáleností mezi vrstvami, MOF struktury sloučenin kovů a na jejich kompozity. [31]

První zmíněný materiál, uhlíkové MOF struktury, disponují dobrou stabilitou v průběhu cyklování, žádoucí hodnotou elektrické vodivosti a přizpůsobivostí velikosti pórů. MOF struktury sloučenin kovů nabízejí vysokou hodnotu teoretické kapacity ovšem na úkor špatné životnosti v průběhu cyklování, malé elektrické vodivosti a velkým objemovým změnám v průběhu nabíjení a vybíjení. MOF struktury obsahující kovové kompozity jako fosfidy, selenidy a sulfidy mají vysokou hodnotu elektrické vodivosti a racionálně navržené chemické složení. Jako řešení problému s velkými objemovými změnami navrhla firma Kang vytvořila strukturu v podobě nanotrubiček kovového selenidu, což přispělo i k lepšímu transportu iontů sodíku. [31]

Ve výsledku se tedy dá říct, že kombinování výhod uhlíkových a kovových sloučenin MOF struktur jako NiO/Ni/C se ukázalo jako slibný směr pro vývoj anodových materiálů. Při použití porézních grafénů se může dosáhnout zrychlení transportu elektronů/iontů a zlepšení problému s objemovými změnami během procesu nabíjení a vybíjení, zatímco kovové sloučeniny mohou poskytovat vysokou kapacitu pro skladování uhlíku. [31]

5. PRAKTICKÁ ČÁST

V rámci praktické části budou popsány použité elektrochemické a fyzikální metody použité k charakterizaci vytvořených elektrod. Součástí praktické části bude také popis přípravy těchto elektrod a výsledků získaných z jejich elektrochemické charakterizace.

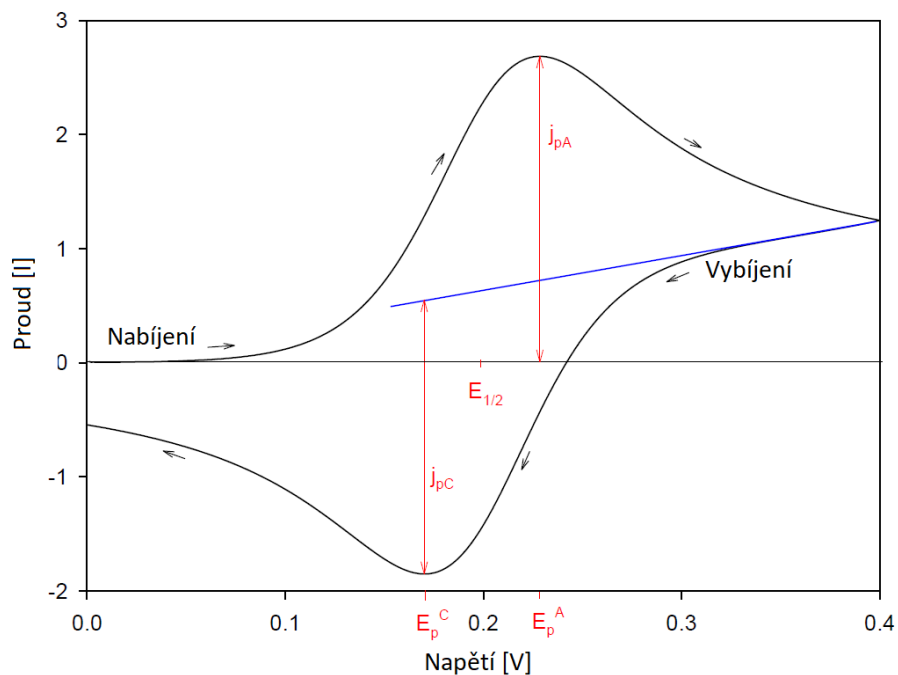
5.1 Použité elektrochemické a fyzikální metody

Pro měření praktické části diplomové práce byly použity tři materiály pokročilých uhlíkových struktur složených v měřicích celách, a to MnNMOF 800 °C, FeMOF 500 °C, CoMOF 800 °C a CoMOF 500 °C. Složené baterie byly měřeny pomocí metod cyklické voltametrie a galvanostatického cyklování a následně byly necyklované elektrody zkoumány pod elektronovým mikroskopem.

5.1.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je počítačem kontrolovaná elektroanalytická instrumentální metoda. Popisuje elektrochemické děje, které se odehrávají na pracovní elektrodě zkoumaného elektrochemického článku. Metoda je charakterizována postupným nárůstem hodnoty potenciálu na pracovní elektrodě z jedné krajní hodnoty do druhé krajní a zpět. Z toho vyplývá, že základními nastavovanými parametry pro měření jsou minimální a maximální potenciálové meze a rychlost s jakou dochází k posuvu potenciálu (vyjádřeno jako napětí za jednotku času). [32; 33]

Napětí je tedy přiloženo jak na pracovní, tak i na referenční elektrody odkud se odečítá pomocí voltmetru. Referenční elektroda má neměnné napětí, které se ale na pracovní elektrodě mění. Podrobnějším výstupem metody může být i informace o stabilitě vzniklých meziproductů, počet elektrochemických reakcí, které jsou reprezentovány každým píkem na křivce, nebo stav pracovní elektrody. Výsledkem měření je cyklický voltogram (Graf 4). Každý pík je zde charakterizován několika údaji. E_p značí jeho maximální potenciál, I_p proudovou hustotu a $E_{1/2}$ potenciál v polovině píku. [32; 33]



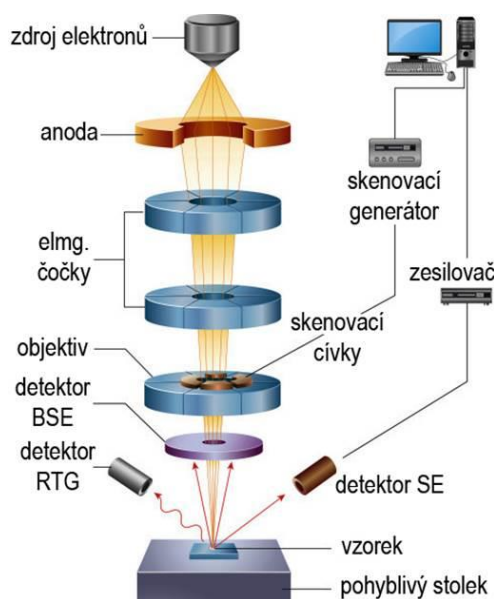
Graf 4 – Příklad typické křivky Cyklické voltametrie [32]

5.1.2 Galvanostatické cyklování

Tato metoda zkoumá hodnotu středního napětí, cyklovatelnost, kapacitu a změnu potenciálu zkoumaného článku. Princip spočívá v cyklickém nabíjení a vybíjení zkoumaného článku, tedy v průchodu nastaveného konstantního proudu. Velikost proudu se stanovuje jako násobek nebo podíl tzn. C-ratingu (například u článku s 1 Ah je 1 C rovno 1 A). Při měření materiálů náchylných na okolní podmínky se používají boxy se speciální ochranou atmosférou. [34; 35]

5.1.3 Skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop SEM

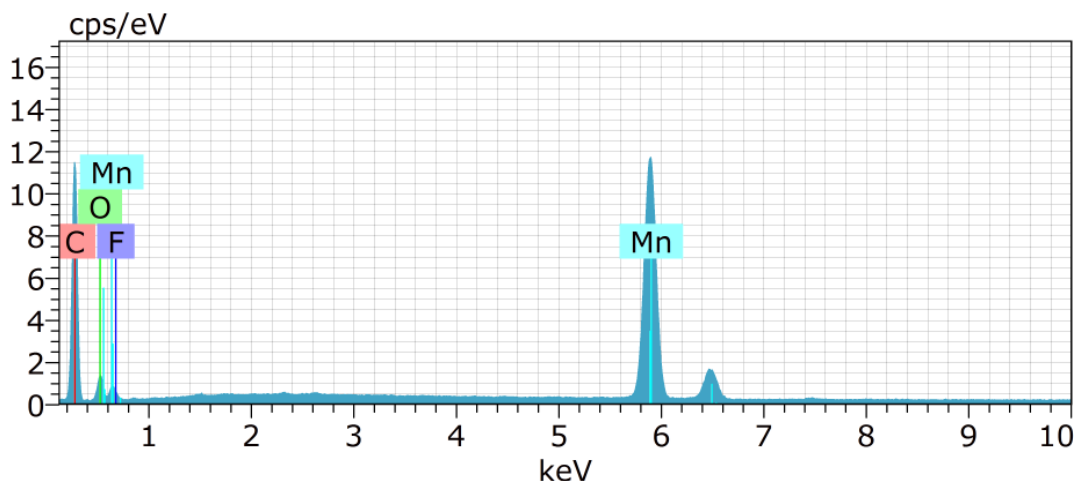
Jedná se o zařízení, ve kterém dochází k dopadu urychleného elektronového primárního svazku postupně na všechny místa vzorku. Odražený paprsek se mění na viditelný obraz. Zdrojem elektronů je katoda a ty jsou urychlovány díky anodě zařízení. Pro nastavení velikosti a intenzity svazku jsou zde umístěny elektromagnetické čočky. Dále se zde nachází fokusační čočky, které vychylují paprsek na dané místa vzorku. [36]



Obrázek 15 - základní struktura skenovacího elektronového mikroskopu [36]

5.1.4 Energiově disperzní spektroskopie EDS

Jedná se o analytickou metodu založenou na detekci rentgenového záření vzniklého interakcí povrchu vzorku s elektronovým svazkem. Výsledkem této metody je EDS spektrum, které je vytvořené ze vzniklých fotonů v průběhu interakce. Z tohoto spektra je možné zjistit jednotlivé zastoupení prvků ve vzorku. [37]



Obrázek 16 - EDS spektrum vlastního vzorku MnNMOF

5.1.5 Příprava a kompletace článku

Výroba sodno-iontové baterie začala přípravou záporné elektrody (anody). V prvním kroku došlo ke smíchání 10 % pojiva v podobě PVDF s 1200 μL rozpouštědla NMP (methylpyrrolidon). Po následném chvilkovém míchání na magnetické míchačce bylo přidáno 10 % uhlíku s označením SuperP. Po následném, několika minutovém míchání, bylo přidání 80 % daného MOF materiálu. Takto vytvořená kompletní směs byla dále míchána pomocí magnetické míchačce 24 hodin.

Následně byla připravena hliníková fólie, sloužící jako proudový sběrač, uchycená na skleněnou podložku, na kterou byl pomocí 200 μm koutovací tyče nanесena připravená pasta. Folie s nanесenou aktivní hmotou byla následně vložena do sušárny při 60 °C po dobu 24 hodin.

Z vysušené fólie s nanесeným materiálem byly pomocí výsečnicku s průměrem 18 mm vyseknuty diskové elektrody. Takto vytvořené elektrody byly pomocí hydraulického lisu elektrody zalisovány tlakem 325 kg/cm² a vloženy do rukavicového boxu.

Ke kompletaci článku byla použita elektrochemická cela od firmy El-Cell©. Kopletace probíhala v argonové atmosféře (<1 ppm O₂/H₂O) v rukavicovém boxu JACOMEX®. Pro kladnou elektrodu byl použit čistý sodík diskového tvaru s průměrem 18 mm. Jako elektrolyt byl použit roztok EC:DMC 1:1 + 1M NaClO₄ (EC - ethylen dimethyl chlorid, DMC – dimethyl karbonát, NaClO₄ – chloristan sodný) a ten elektrolyt byl napuštěn do skelného separátoru.

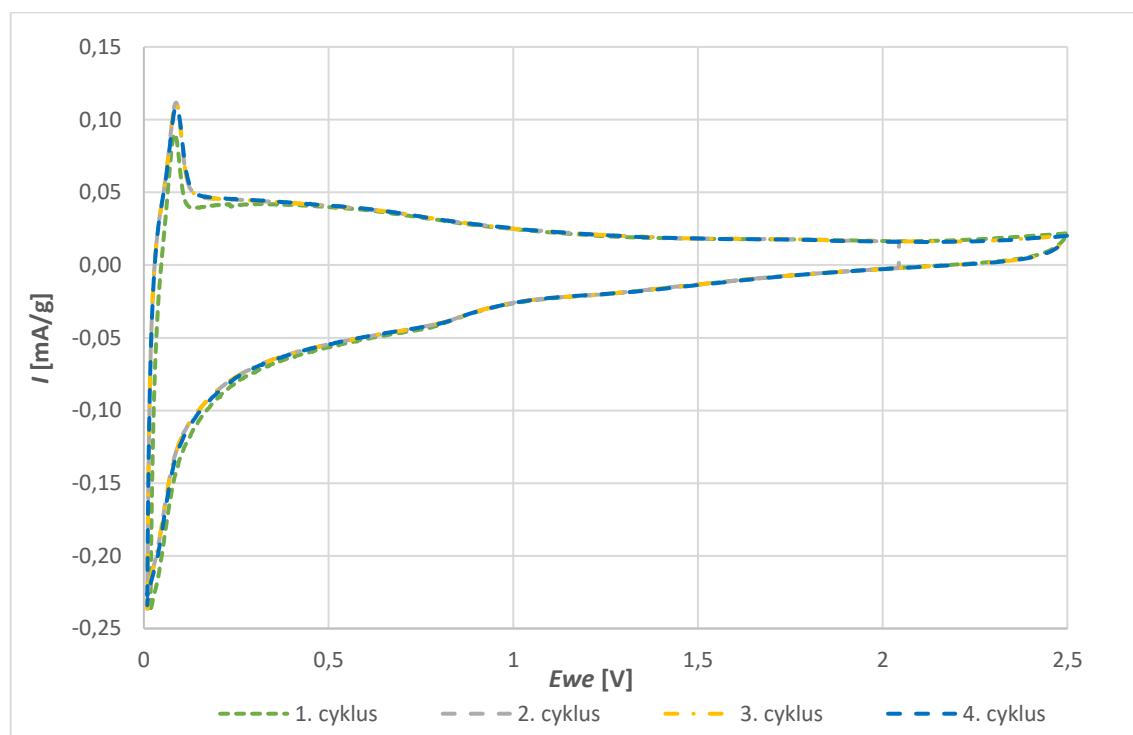
6. VLASTNÍ MĚŘENÍ

Pro měření byly sestaveny měřicí cely s různými anodovými materiály. Měření probíhalo v programu EC-Lab® za pomoci elektrochemických měřících metod galvanostatické cyklování a cyklické voltametrie.

6.1 Vzorek č.1 – MnNMOF 800 °C

Prvním testovaným anodovým materiálem byl MnNMOF syntetizovaný při teplotě 800 °C.

Měření začalo metodou cyklické voltametrie v nastaveném potenciálovém okně 0-2,5 V. Graf 5 zobrazuje 4 cykly cyklické voltametrie při skenovací rychlosti 0,1 mV/s. V průběhu cyklování nedošlo k výrazné změně voltaogramů což naznačuje, že byl článek v průběhu cyklování poměrně stálý. Vrcholy ve voltagramu značí elektrochemické děje na elektrodách. Můžeme si povšimnout výrazného katodického píku při potenciálu 0,014 V. Nejvyšší zjištěná hodnota proudu tohoto píku byla 0,23 mA/g. Dále je velice výrazný anodický pík při potenciálu 0,09 V. Maximální zaznamenaná hodnota proudu u tohoto píku byla 0,11 mA/g. Dále jsou patrné malé oxidačně redukční vrcholy okolo potenciálu 0,7 V.

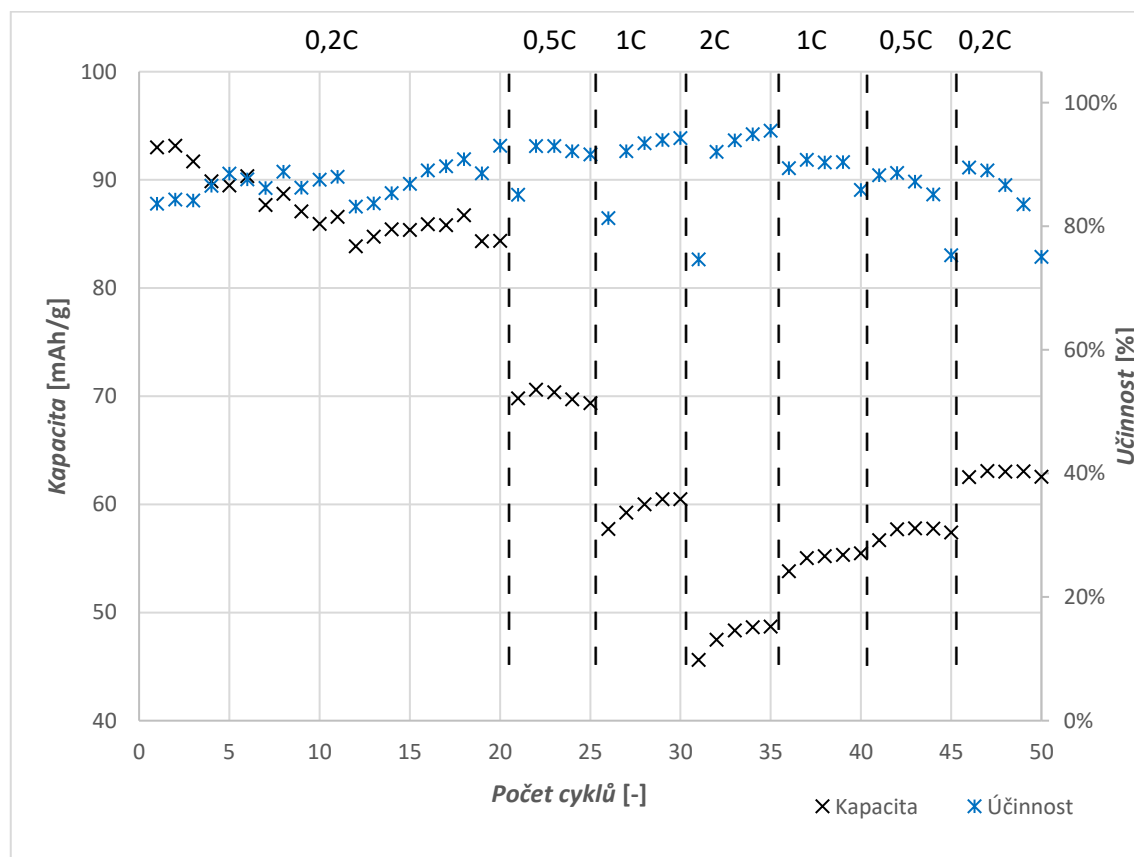


Graf 5 - Voltaogram vzorku MnNMOF při rychlosti skenu 0,1 mV/s

Jako druhá metoda bylo použito galvanostatické cyklování. Článek byl postupně zatěžován proudy 0,2 C, 0,5 C, 1 C a 2 C s následným opakovaným měřením se zátěží

1C, 0,5C a 0,2C. Počáteční vybíjecí kapacita článku byla 93,0 mAh/g s hodnotou účinnosti 84 %.

Z Graf 6 je patrné, že s postupným zvyšováním zatěžovacího proudu rapidně klesá hodnota kapacity. Tento pokles je nejvíce patrný při zatížení proudem 2 C, kde nejnižší kapacita byla naměřena v 35 cyklu, a to 48,7 mAh/g, což je pokles o 47,6 % od počáteční vybíjecí kapacity článku. Při opětovném zatížení stejnými proudy z grafu vyplývá, že kapacita článku byla nenávratně snížena. Například při zatížení proudem 0,5 C byl rozdíl mezi 25. a 45. cyklem 12 mAh/g, což odpovídá trvalému poklesu o 17,3 %. V posledním cyklu dosáhl vzorek kapacity 55,5 mAh/g, takže došlo k trvalému snížení kapacity o 47,6 %. Vybrané hodnoty a jejich rozdíl oproti prvotní vybíjecí kapacitě článku jsou zpracovány v Tabulka 2.



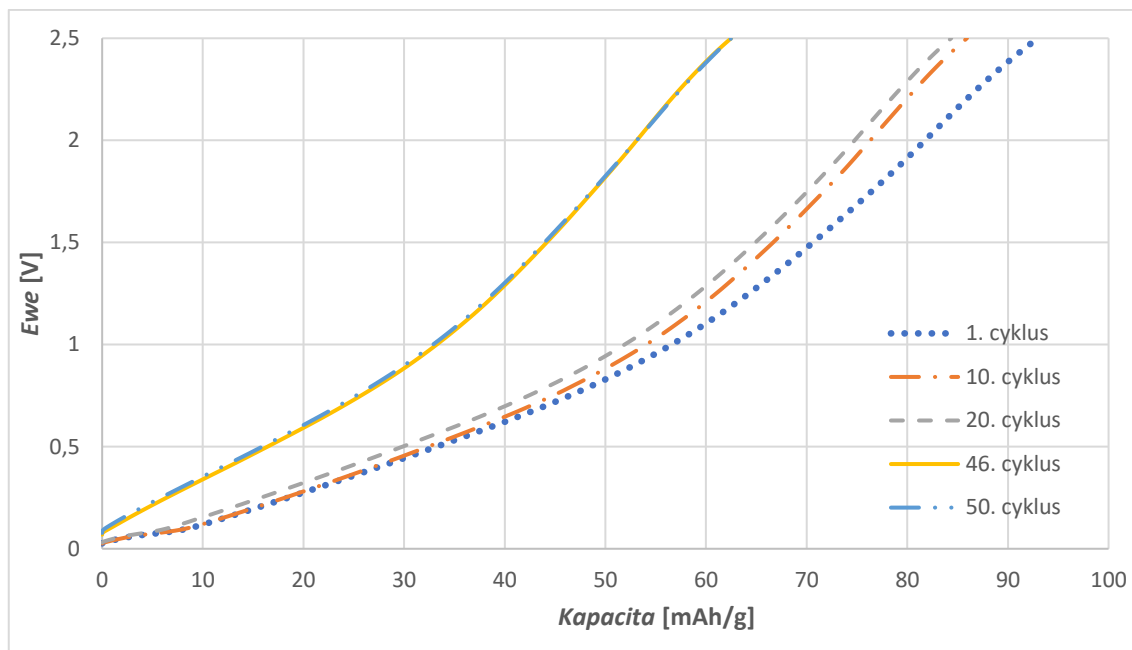
Graf 6 – Průběh vybíjecí kapacity a účinnosti během galvanostatického cyklování vzorku MnNMOF po dobu 50 cyklů

Tabulka 2 - srovnání hodnot z grafu galvanostatického cyklování vzorku MnNMOF

Číslo cyklu [-]	Proud [-]	Kapacita [mAh/g]	Pokles kapacity oproti 1. cyklu [%]
1	0,2 C	93,0	-
20	0,2 C	84,4	9,3
25	0,5 C	69,4	25,4
30	1 C	60,5	35,0
35	2 C	48,7	47,6
40	1 C	55,5	40,3
45	0,5 C	57,4	38,3
50	0,2 C	62,5	32,8

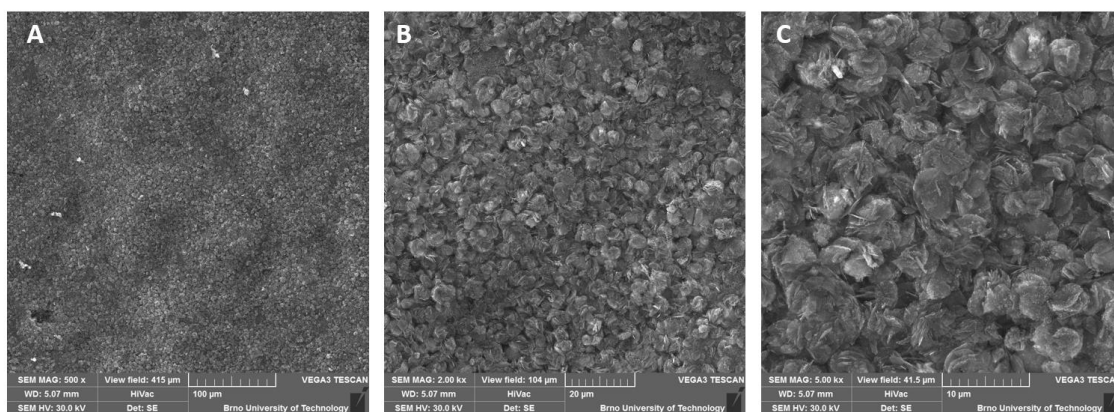
Pět vybíjecích charakteristik v průběhu cyklování je zobrazeno v Graf 7. Křivky z prvního, desátého a dvacátého cyklu zobrazují vybíjecí charakteristiky článku při prvotním zatížení článku proudem 0,2 C. V grafu jsou zobrazeny i první a pátý cyklus z opakovaného zatížení článku proudem 0,2 C (46. a 50. cyklus). Z grafu je patrné, že v průběhu cyklování došlo ke snížení kapacity a v posledních cyklech při zatížení proudem 0,2 C byl také růst napětí vybíjecího platu výraznější. Markantní rozdíl je mezi kapacitami při prvotním zatížení vzorku zatěžovacím proudem 0,2 C a při jeho opětovném zatížení. Srovnání těchto kapacit je uvedeno v popise u předchozího Graf 6 – Průběh vybíjecí kapacity a účinnosti během galvanostatického cyklování vzorku MnNMOF po dobu 50 cyklů.

Vzorek při prvotním zatížení vykazoval poměrně dobrou stabilitu, což je patrné na křivce prvního cyklu. Nejstabilnější plato vzorek vykazoval do potenciálu 1,08 V, kdy docházelo k nejmenší změně kapacity v průběhu změny napětí. Tento průběh odpovídá průběhu cyklické voltametrie. Je zde opět viditelná změna při opětovném zatížení, kdy křivka vykazuje nižší kapacitu s rychlejší změnou napětí v průběhu cyklu.



Graf 7 - vybíjecí charakteristika vzorku MnNMOF

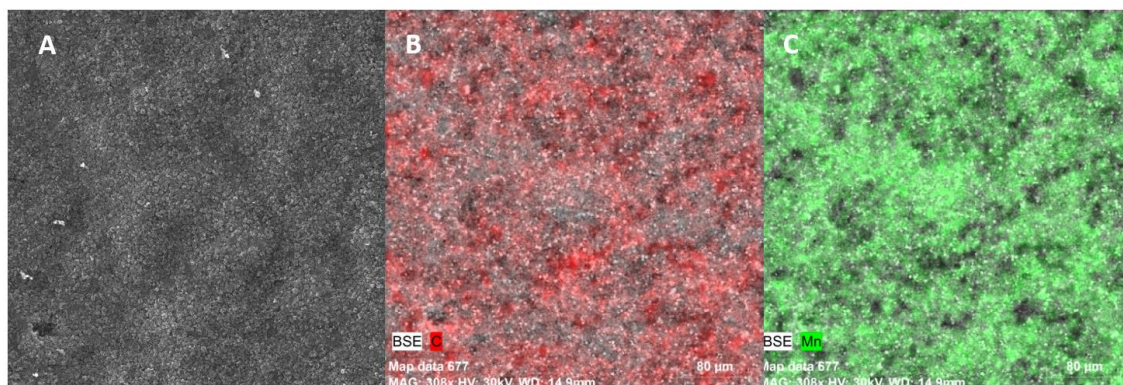
Vytvořené elektrody byly také studovány pomocí elektronového mikroskopu. Fotky struktury elektrody v různých zorných polích jsou zobrazeny na Obrázek 177. Na obrázku A vidíme že povrch elektrody je nepatrně zvlněný. Při větším detailu B můžeme vidět rovnoměrně rozprostřené částice MnNMOFu, které mají při větším přiblížení A formu připomínající šupiny.



Obrázek 17 - Struktura povrchu elektrody vzorku MnNMOF v zorném poli A) 415 µm, B) 104 µm, C) 41,5 µm

Elektrody byly studovány také pomocí EDS analýzy. Na Obrázek 188 vidíme EDS mapu necyklované elektrody, přičemž obrázek A) zobrazuje její povrch, B) rozložení manganu ve struktuře elektrody, C) rozložení uhlíku ve struktuře elektrody

Na povrchu elektrody (A) je patrný nerovný povrch způsobený nanášením namíchané pasty pomocí koutovací tyče. Zastoupení uhlíku (B) a manganu (C) je zde patrné v celé ploše elektrody.

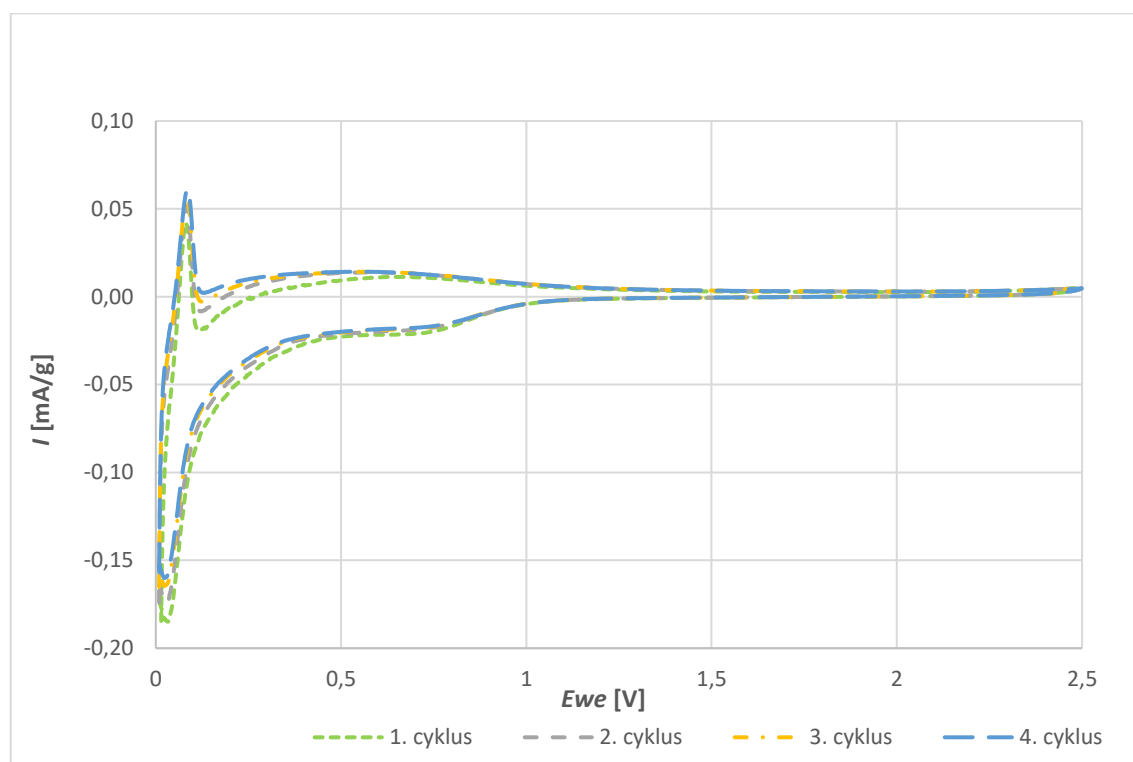


Obrázek 18 - EDS analýza necyklované MnNMOF elektrody: **A)** zobrazení povrchu, **B)** rozložení uhlíku, **C)** rozložení manganu

6.2 Vzorek č. 2 FeMOF 500 °C

Druhým použitým anodovým materiálem byl FeMOF syntetizovaný při teplotě 500 °C. Stejně jako u předchozího vzorku, cyklická voltametrie probíhala v potenciálovém okně 0-2,5 V při skenovací rychlostí 10 mV/s, 5 mV/s, 1 mV/s, 0,5 mV/s, a 0,1 mV/s. V Graf 8 je vykreslen voltagram všech čtyř cyklů cyklické voltametrie při skenovací rychlosti 0,1 mV/s, kdy se vzorek zdál být nejstabilnější. Z grafu 7 je patrné, že se voltagram elektrody s postupným cyklováním mírně zvětšoval. Lze konstatovat, že byla elektroda v průběhu čtyř cyklů poměrně stabilní,

První výrazný katodický pík, v průběhu druhého cyklu je patrný v hodnotě 0,08 V, kde bylo dosaženo maximálního proudu 0,05 mA/g. Anodický pík je patrný při potenciálu 0,02 V a při maximálním proudu 0,16 mA/g. Menší oxidačně redukční vrchol je patrný při potenciálu 0,8 V.



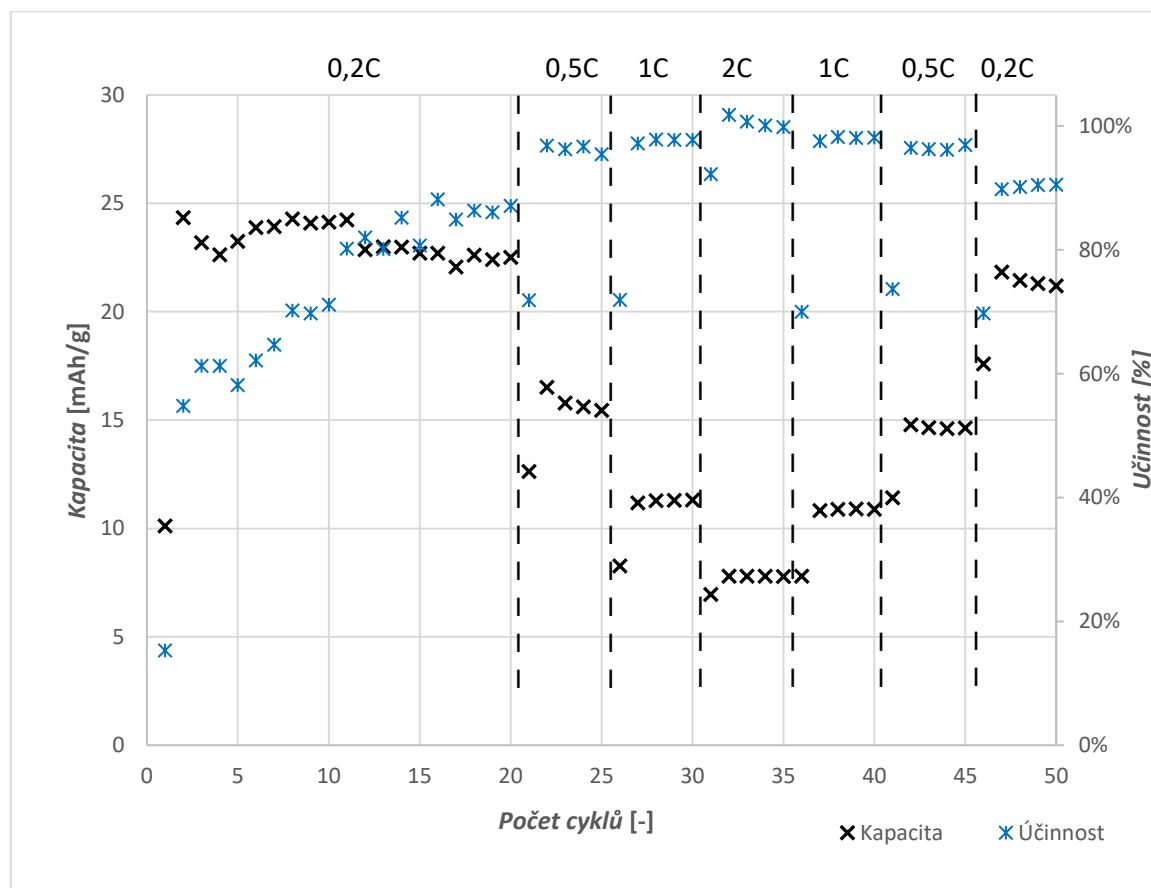
Graf 8 - Voltogram vzorku FeMOF při rychlosti skenu 0,1 mV/s

V Graf 9 je zobrazená metoda galvanického cyklování, která probíhala postupně při zatěžovacích proudech 0,2 C, 0,5 C, 1 C a 2 C s následným opakovaným měřením se zátěží 1 C, 0,5 C a 0,2 C.

Z grafu je patrné, že vzorek začal s velice nízkou počáteční kapacitou 10,1 mAh/g, který v následném cyklu vystoupala na hodnotu 24,3 mAh/g, kdy vzrostla i účinnost z 15 % na 55 %. Stejně jako u předchozího vzorku je zde patrné, že kapacita článku rapidně klesá se vzrůstajícím zatěžovacím proudem. Největší pokles je opět patrný v 35. cyklu při zatěžovacím proudu 2 C, kde kapacita klesla až na hodnotu 7,8 mAh/g, což odpovídá poklesu o 68 % od původní kapacity.

Oproti přechozímu vzorku zde při opětovném zatížení článku proudy 1 C, 0,5 C a 0,2 C bylo dosaženo téměř původních kapacit. Například při porovnání kapacit z cyklů 30 a 40, kde bylo použito proudy 1 C, došlo k minimálnímu poklesu kapacity, a to z hodnoty 11,31 mAh/g (30. cyklus) na hodnotu 10,88 mAh/g (40. cyklus). Jde o pokles pouze o 0,43 mAh/g, což odpovídá poklesu o 3,8 %.

V Tabulka 3 je uveden stručný přehled hodnot kapacity z grafu galvanostatického cyklování v průběhu 50 cyklů. Je zde uvedeno i jejich porovnání s druhým cyklem cyklické voltametrie, jelikož článek v prvním cyklu dosahoval nízké hodnoty kapacity.



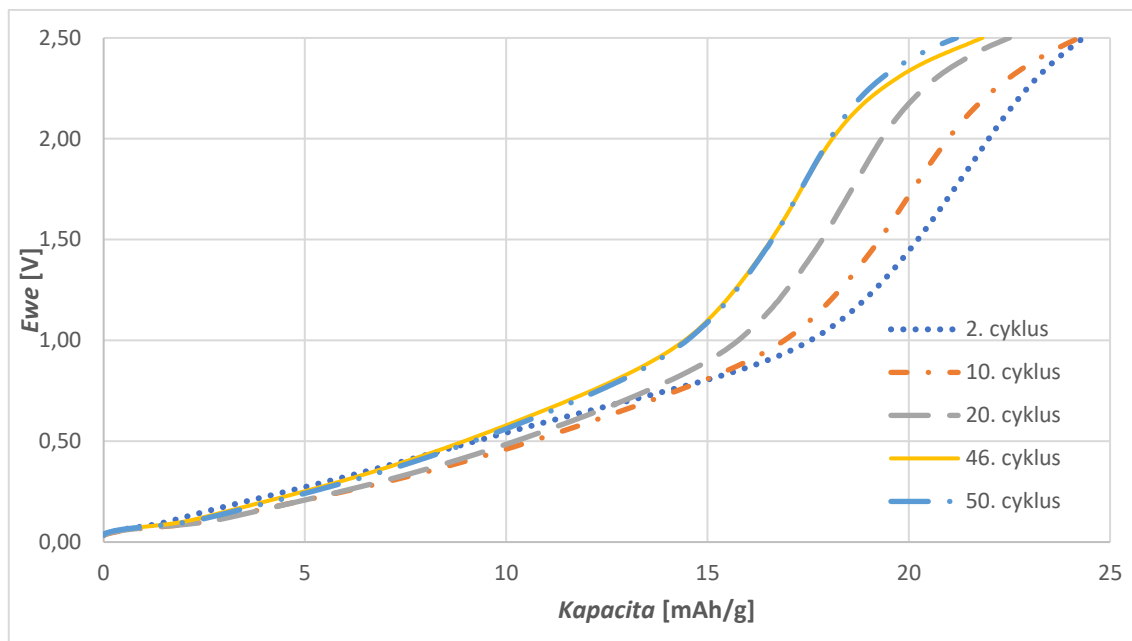
Graf 9 - Průběh vybíjecí kapacity a účinnosti během galvanostatického cyklování vzorku FeMOF po dobu 50 cyklů

Tabulka 3 - srovnání hodnot z grafu galvanostatického cyklování vzorku FeMOF

Číslo cyklu [-]	Proud [-]	Kapacita [mAh/g]	Změna kapacity oproti 1. cyklu [%]
1	0,2 C	10,1	-
2	0,2 C	24,3	-
20	0,2 C	22,5	7,6
25	0,5 C	15,4	36,6
30	1 C	11,3	53,5
35	2 C	7,8	68,0
40	1 C	10,9	55,3
45	0,5 C	14,6	39,9
50	0,2 C	21,2	13,0

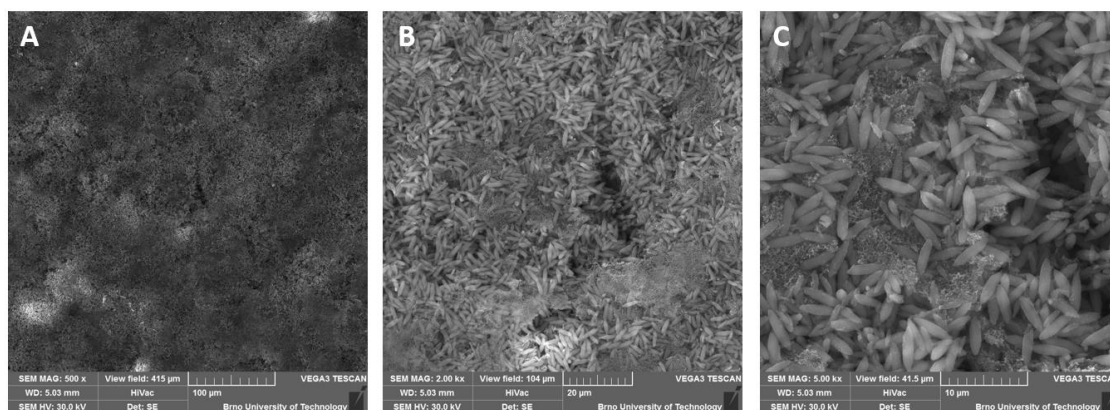
V Graf 10 jsou zobrazen tři vybrané cykly vybíjecí charakteristiky v průběhu zatížení vzorku FeMOF zatěžovacím proudem 0,2 C a dva cykly při jeho opětovném zatížení stejným zatěžovacím proudem. Z důvodu nízké počáteční kapacity v prvním cyklu je v grafu zobrazen až druhý cyklus, kde se kapacita stabilizovala. Z grafu je patrné, že se v průběhu cyklování kapacita neměnila tak moc, jako u předchozího vzorku. Taky je zde patrný minimální rozdíl kapacit při opětovném zatížení, takže nedošlo k velké nevratné ztrátě kapacity.

Nejstabilněji se vzorek choval v druhém cyklu prvotního zatížení, kde je patrné i nejdelší stabilní plato, které se pohybuje v rozmezí 0,09 V až 0,88 V. Ovšem oproti předchozímu vzorku zde bylo dosaženo nižší maximální vybíjecí kapacity než u vzorku MnNMOF. U prvních třech křivek z původního zatížení vzorku začalo docházet k největším kapacitním rozdílům v rozmezí napětí od 0,77 V do 2,5 V, kdy se kapacita mezi jednotlivými cykli začala výrazněji měnit. Při opětovném zatížení vzorku proudem 0,2 C k takovým rozdílům nedošlo. Lze konstatovat, že tento průběh koreluje s daty získanými z cyklické voltametrie.



Graf 10 - Vybíjecí charakteristika vzorku FeMOF

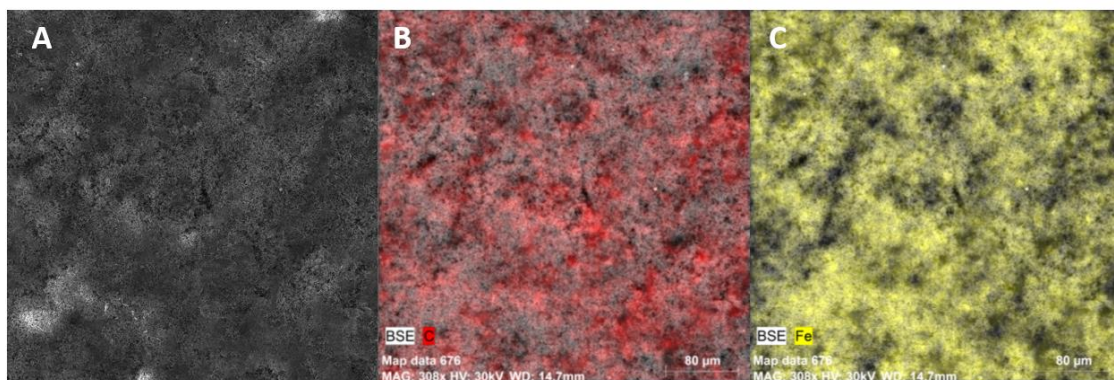
Vytvořené elektrody byly také studovány pomocí elektronového mikroskopu. Fotky struktury elektrody v různých zorných polích jsou zobrazeny na Obrázek 19. Z obrázku A je patrné, že na povrchu elektrody se vytvořili prohlubně. Je zde i výrazně patrná MOF struktura ve formě válečků, mezi kterými se i viditelně nachází uhlík (super P).



Obrázek 19 - Struktura povrchu elektrody vzorku FeMOF v zorném poli A) 415 μm , B) 104 μm , C) 41,5 μm

Na Obrázek 20 je zobrazen A) povrch elektrody, B) rozložení uhlíku ve struktuře elektrody, C) rozložení železa ve struktuře elektrody.

Na první části obrázku (A) lze vidět povrch elektrody s občasnými mikroprasklinami, které mohou být způsobeny manipulací s elektrodou, nebo jejím vyseknutím. Lze konstatovat, že rozložení uhlíku (B) a železa (C) je ve struktuře elektrody poměrně rovnoměrné.

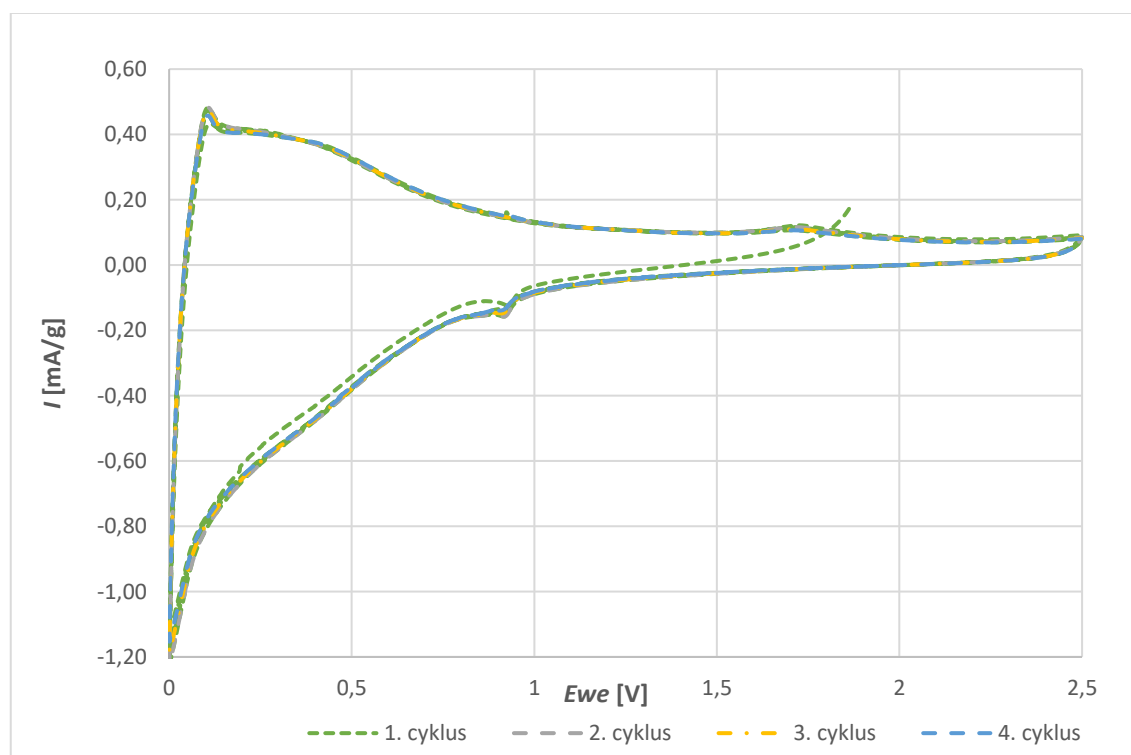


Obrázek 20 - EDS analýza necyklované FeMOF elektrody: **A)** zobrazení povrchu, **B)** rozložení uhlíku, **C)** rozložení manganu

6.3 Vzorek č. 3 CoMOF 800 °C

Třetím měřeným materiálem byl CoMOF syntetizovaný při teplotě 800 °C. Potenciálové okno pro měřící metodu cyklické voltametrie bylo opět nastaveno v rozmezí 0-2,5 V. Skenovací rychlost byla postupně snižována: 10 mV/s, 5 mV/s, 1 mV/s, 0,5 mV/s a 0,1 mV/s.

Graf cyklické voltametrie při skenovací rychlosti 0,1 mV/s je zobrazen na Graf 11. Můžeme si povšimnout výrazného katodického píku při potenciálu 0,011 V. Nejvyšší zjištěná hodnota proudu tohoto píku byla 0,44 mA/g. Z tohoto vrcholu oproti ostatním vzorkům nastal pozvolný pokles proudu. Výrazný anodický pík je patrný při potenciálu 0,004 V. Maximální zaznamenaná hodnota proudu u tohoto píku byla 1,2 mA/g. Dále jsou patrna malé oxidačně redukční vrcholy okolo potenciálu 1,7 V a 0,9 V.



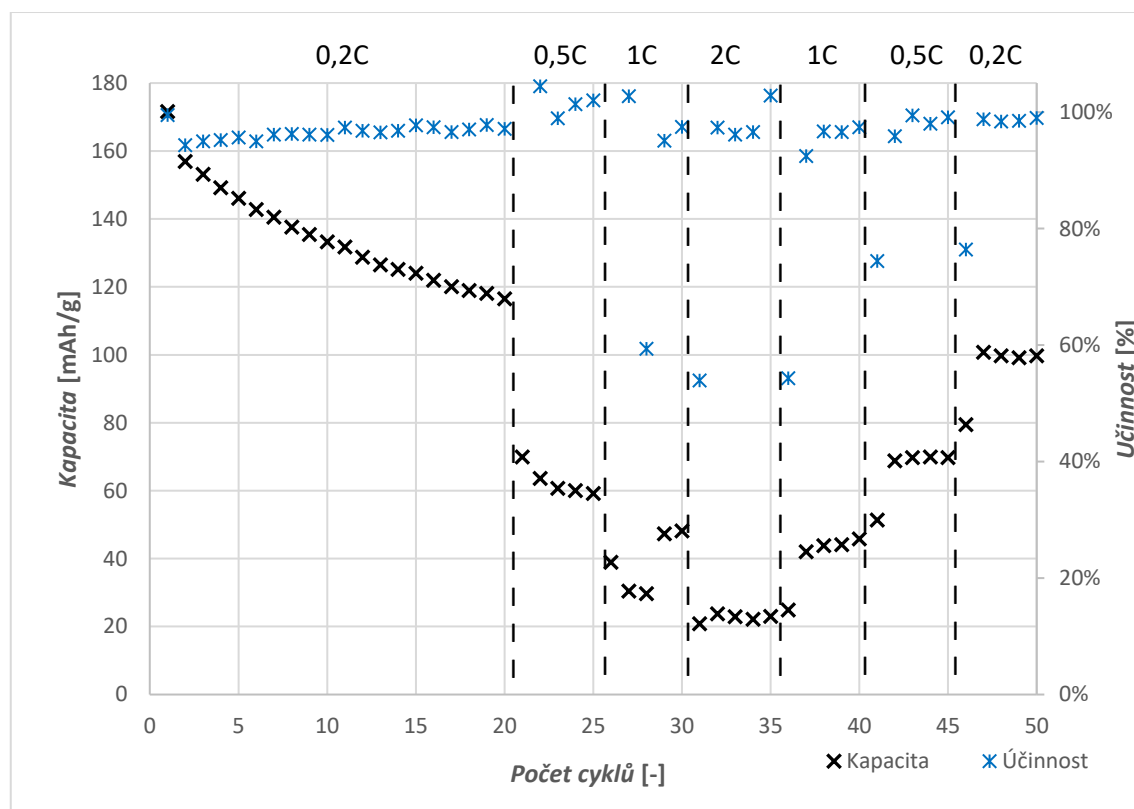
Graf 11 - Voltagram vzorku CoMOF 800 °C při rychlosti skenu 0,1 mV/s

Metoda galvanostatického cyklování opět probíhala při zatěžovacích proudech 0,2 C, 0,5 C, 1 C a 2 C s jejich následným opětovným měřením. Výsledky jsou zobrazeny v Graf 12, ve kterém je zanesena i účinnost vzorku. Počáteční vybíjecí kapacita vzorku byla 171,6 mAh/g. Už v průběhu prvních 20 cyklů při zatížení proudem 0,2 C hodnota kapacity výrazně klesla, a to na hodnotu 116,5 V, což odpovídá poklesu o 32,1 %.

Další markantní pokles kapacity nastal při zatížení vzorku proudem 1 C, kdy hodnota kapacity klesla na hodnotu 29,6 mAh/g (28. cyklus) a s následným nárůstem na hodnotu 48,1 mAh/g (30. cyklus). Největší pokles kapacity nastal při zatížení vzorku proudem 2 C, kdy hodnota kapacity klesla na 23,0 mAh/g, což odpovídá poklesu o 86,6 %.

Při opětovném zatížení proudy 1 C a 0,5 C se hodnota kapacity vrátila téměř na původní hodnotu. Ovšem při opětovném zatížení proudem 0,2C lze pozorovat, že došlo k nevratné ztrátě kapacity, kdy rozdíl mezi počáteční (1. cyklus) a konečnou (50. cyklus) hodnotou kapacity je 71,9 mAh/g, což se rovná poklesu o 41,9 %.

Vybrané hodnoty z vlastního měření pomocí galvanostatického cyklování jsou uvedeny v Tabulka 4, kde jsou uvedeny i procentuální rozdíly oproti počáteční vybíjecí kapacitě.



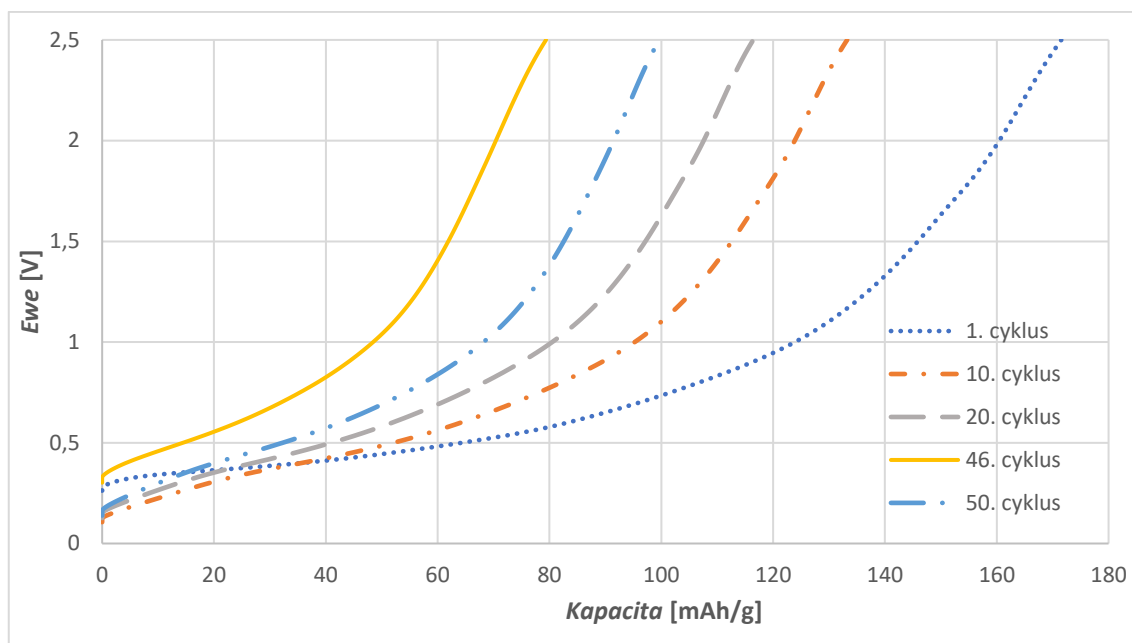
Graf 12 - Průběh vybíjecí kapacity a účinnosti během galvanostatického cyklování vzorku CoMOF 800 °C po dobu 50 cyklů

Tabulka 4 - srovnání hodnot z grafu galvanostatického cyklování vzorku CoMOF
800 °C

Číslo cyklu [-]	Proud [-]	Kapacita [mAh/g]	Pokles kapacity oproti 1. cyklu [%]
1	0,2 C	171,6	-
20	0,2 C	116,5	32,1
25	0,5 C	59,2	65,5
30	1 C	48,2	71,9
35	2 C	23,0	86,6
40	1 C	45,7	73,3
45	0,5 C	69,7	59,4
50	0,2 C	99,7	41,9

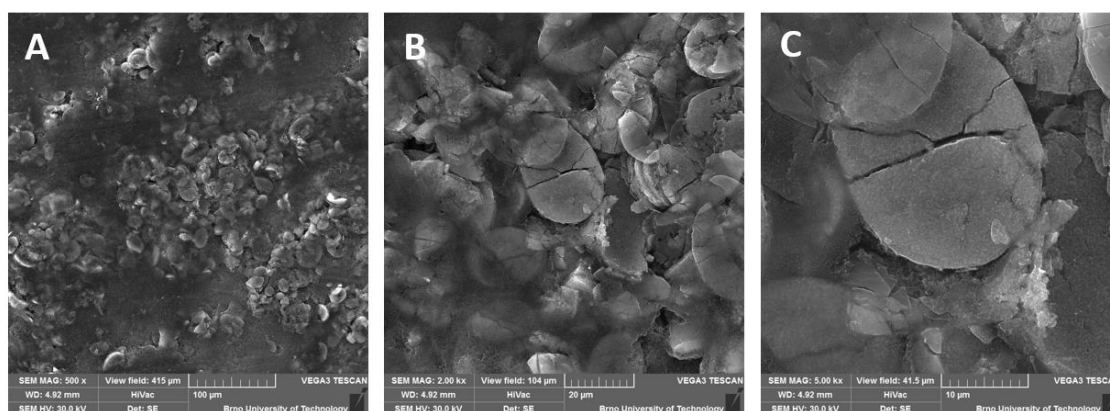
Data vybíjecí charakteristiky vzorku CoMOF jsou vynesena v Graf 13, ve kterém je vyneseno pět cyklů při prvotním zatížení proudem 0,2C a při jeho opětovném zatížení. Oproti předchozím vzorkům je zde patrné, že se vybíjecí charakteristika v průběhu cyklů výrazně snížila. Při tomto zatížení bylo nejnižší kapacity dosaženo v 46. cyklu, a to 79,4 mAh/g, kdy v 50. cyklu kapacita stoupla na hodnotu 99,7 mAh/g.

Nejstabilněji se vzorek choval v průběhu prvního cyklu. Tento průběh odpovídá průběhu cyklické voltametrie. Z grafu je patrné, že ze všech vzorků zde bylo dosaženo největší počáteční kapacity, a to 171,6 mAh/g. Na grafu lze vidět dlouhé stabilní plato, které začíná v hodnotě napětí 0,33 V a kapacitě 6,8 mAh/g a končí v hodnotě napětí 0,75 V a kapacitě 102,2 mAh/g. Zde totiž docházelo k nejmenšímu poklesu napětí v průběhu změny kapacity. V průběhu dalších cyklů se toto stabilní plato postupně zmenšovalo, kdy největší rozdíl je vidět v porovnání zmíněného prvního cyklu a 46. cyklu, u kterého se toto plato nachází v napěťovém okně 0,46-0,88 V a v rozmezí kapacit 10,5-43,2mAh/g.



Graf 13 - Vybíjecí charakteristika vzorku CoMOF 800 °C

Vytvořené elektrody byly studovány pomocí elektronového mikroskopu. Fotky struktury elektrody v různých zorných polích jsou zobrazeny na Obrázek 21. Na povrchu vzorku při zorném poli 415 μm jsou patrné určité klastry. Na dalších obrázcích můžeme při větším zvětšení pozorovat, že MOF struktura je zde uložena ve formě disků.

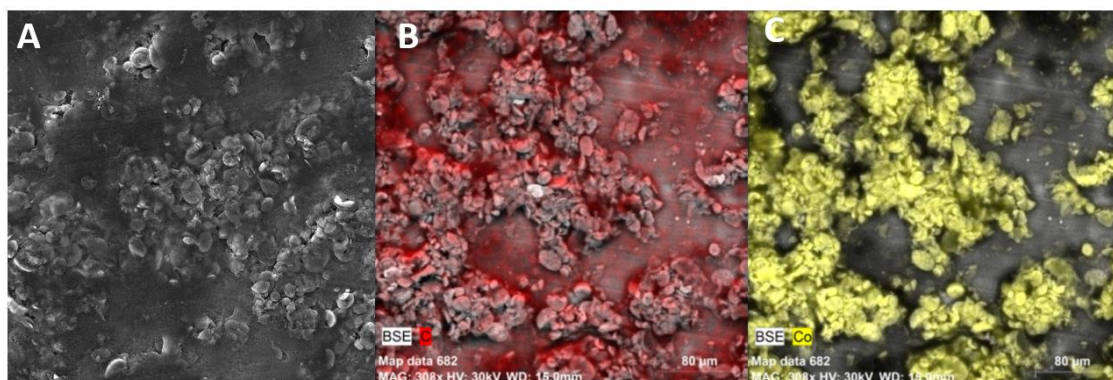


Obrázek 21 – Struktura povrchu elektrody vzorku CoMOF 800 °C v zorném poli A) 415 μm , B) 104 μm , C) 41,5 μm

Na Obrázek 2222 necyklované elektrody je zobrazen A) povrch elektrody při zmenšení 500x a B) rozložení prvku C ve struktuře elektrody, C) rozložení prvku Co ve struktuře elektrody po analýze pod SEM mikroskopem.

Na první části obrázku (A) lze vidět povrch elektrody s nerovnosti a výraznými vrcholy, které tvoří určité klastry. Tento jev mohl být způsoben nedostatečným promícháním elektrodového materiálu, což mohlo mít za následek i zhoršení vlastností vzorku v průběhu cyklování. Uhlík (B) je nanesen poměrně rovnoměrně a jeho větší

koncentrace je vidět u hran vrcholů. Kobalt (C) obsažený ve struktuře MOFu je zde koncentrován do již zmíněných klastrů.

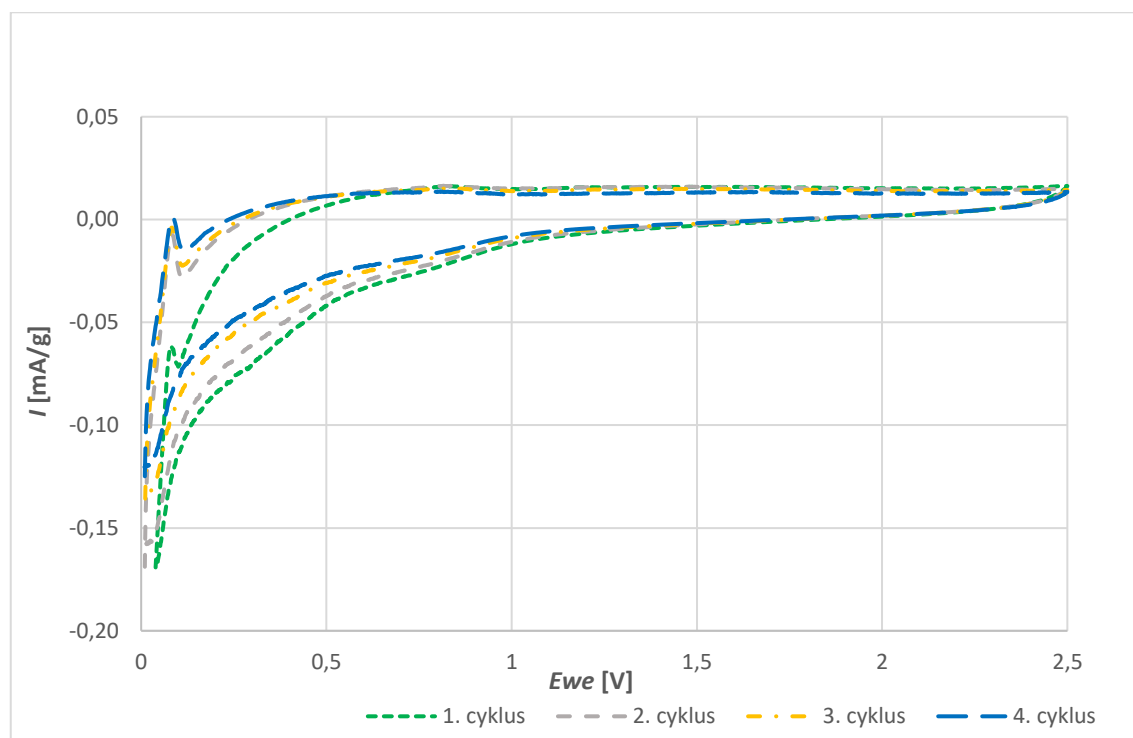


Obrázek 22 - EDS analýza necyklované CoMOF 800 °C elektrody: **A)** zobrazení povrchu, **B)** rozložení uhlíku, **C)** rozložení kobaltu

6.4 Vzorek č. 4 CoMOF 500 °C

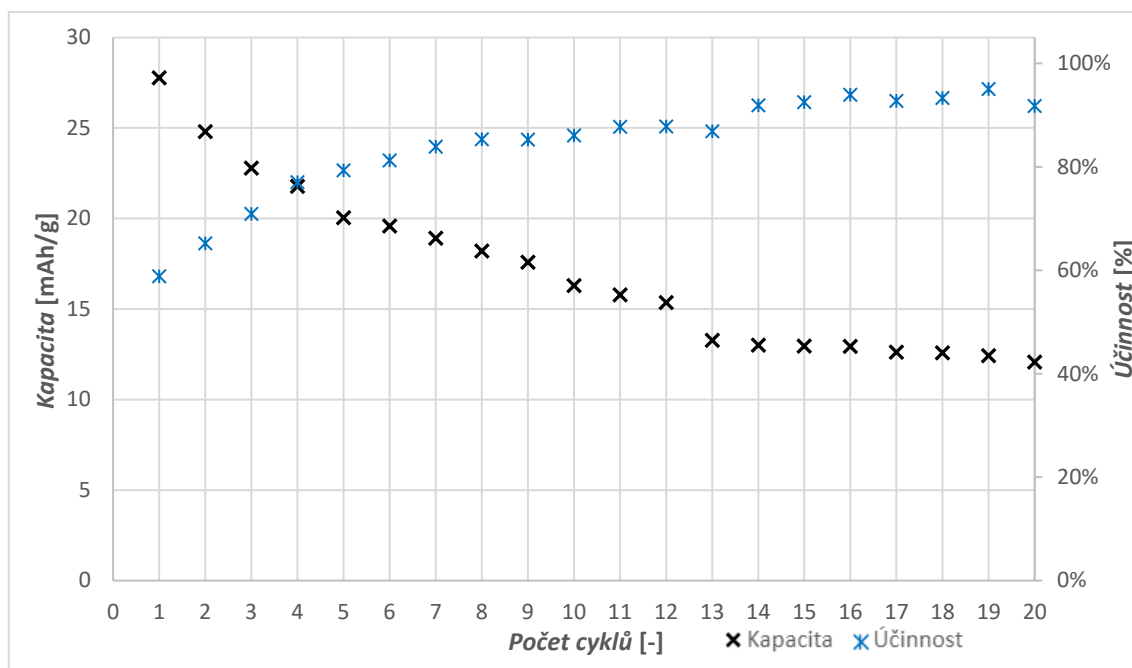
Čtvrtým testovaným materiálem byl CoMOF syntetizovaný při teplotě 500 °C. Cyklování probíhalo v potenciálovém okně 0-2,5 V. Skenovací rychlost byla postupně snižována a to: 10 mV/s, 5 mV/s, 1 mV/s, 0,5 mV/s a 0,1 mV/s.

Voltaqram při skenovací rychlosti 0,1 mV/s je zobrazen na Graf 14. První katodický pík se nachází v potenciálu 0,08 V. Nejvyšší zjištěná hodnota proudu tohoto píku byla 0,42 $\mu\text{A/g}$. Výrazný anodický pík je patrný při potenciálu 0,02 V. Maximální zaznamenaná hodnota proudu u tohoto píku byla 0,12 mA/g.



Graf 14 - Voltaqram vzorku CoMOF 500 °C při rychlosti skenu 0,1 mV/s

Metoda galvanostatického cyklování zde proběhla pouze v prvních 20 cyklech. Data jsou vynesena v Graf 15. Z grafu je patrné, že vzorek začínal s počáteční vybíjecí kapacitou 27,8 mAh/g, která v průběhu cyklování klesla na hodnotu 12,1 mAh/g, což odpovídá poklesu o 56,5 %. Oproti tomu, účinnost vzorku s postupným cyklováním rostla, kdy v 20. cyklus dosáhla hodnoty 91,7 %. Vybrané hodnoty metody galvanostatického cyklování jsou uvedeny v Tabulka 5. Kvůli vysokému poklesu kapacity a jejímu dalšímu poklesu při vyšším zatížení nebyl tento vzorek dále cyklován.

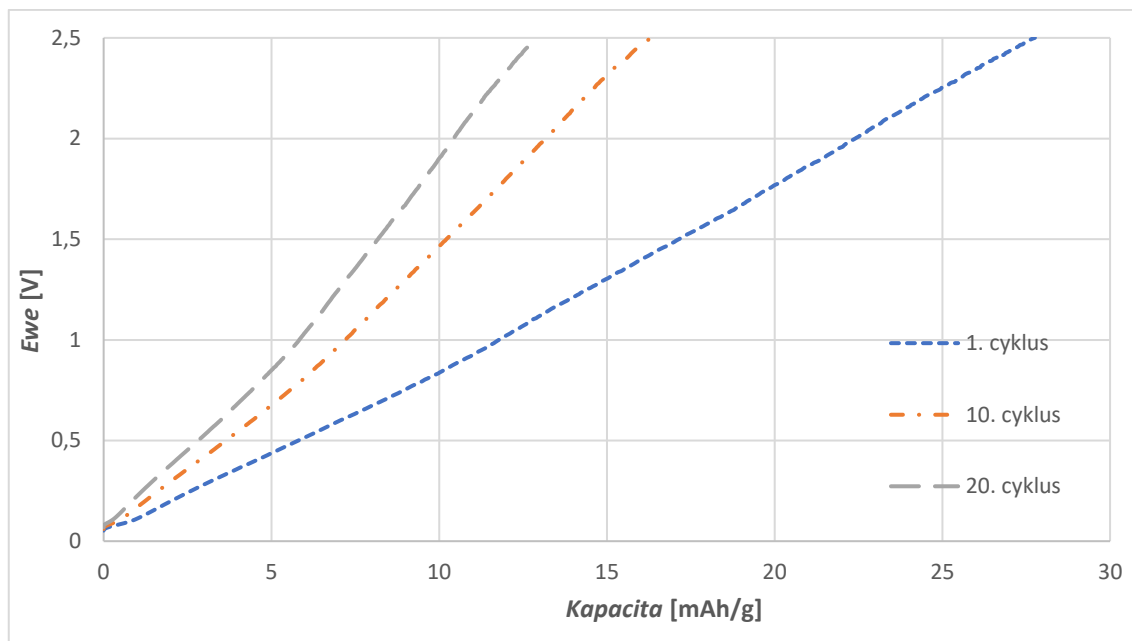


Graf 15 - Průběh vybíjecí kapacity a účinnosti během galvanostatického cyklování vzorku CoMOF 500 °C po dobu 20 cyklů

Tabulka 5 - srovnání hodnot z grafu galvanostatického cyklování vzorku CoMOF 500 °C

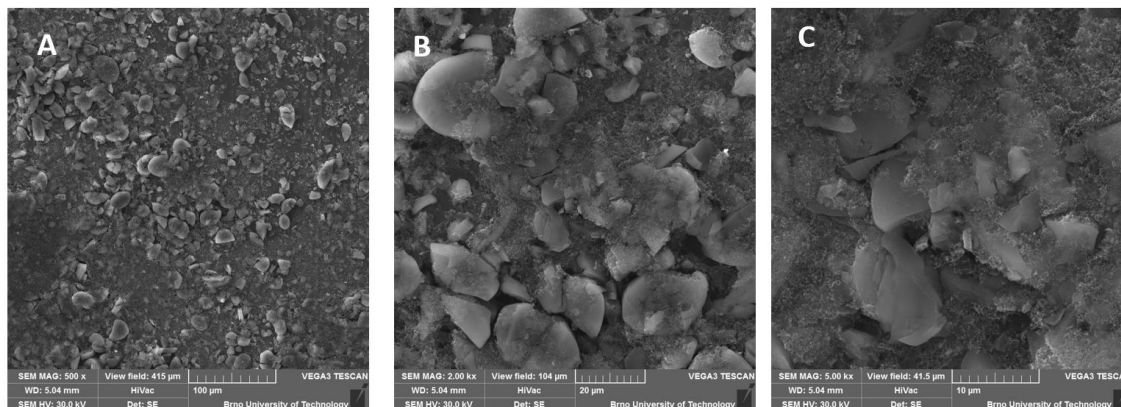
Číslo cyklu [-]	Proud [-]	Kapacita [mAh/g]	Pokles kapacity oproti 1. cyklu [%]
1	0,2C	27,8	-
5	0,2C	20,0	27,8
10	0,2C	16,3	41,3
15	0,2C	13,0	53,3
20	0,2C	12,1	56,5

V grafu Graf 16 jsou zobrazeny tři vybíjecí charakteristiky vzorku CoMOF 500 °C. Tento průběh odpovídá průběhu cyklické voltametrie. Z grafu je patrné, jak se v průběhu cyklování snižovala kapacita vzorku. Jediné patrné stabilní plato je patrné v křivce prvního cyklu, které se nachází v potenciálovém okně 0,1-0,9 V, při kterém dojde k poklesu kapacity o 10,5 mAh/g.



Graf 16 - Vybíjecí charakteristika vzorku CoMOF 500 °C

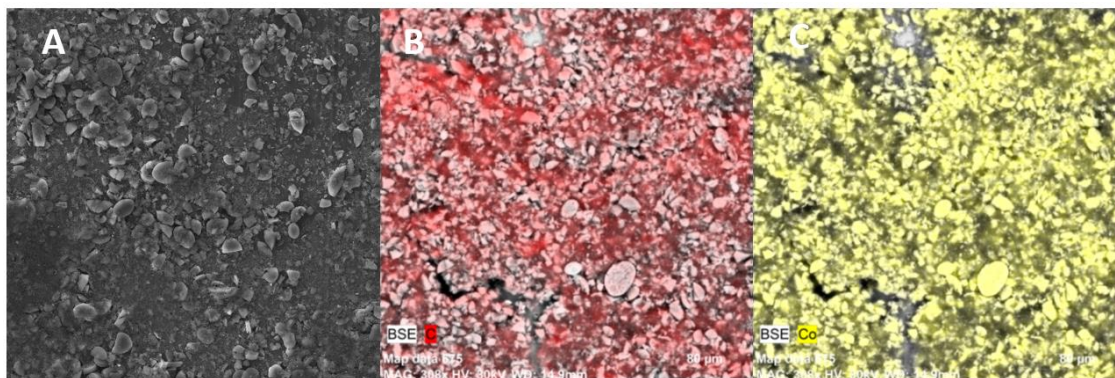
Vytvořené elektrody byly studovány pomocí elektronového mikroskopu. Fotky struktury elektrody v různých zorných polích jsou zobrazeny na Obrázek 23. Na povrchu elektrody jsou patrné nedostatečně rozmíchané částice MOF struktury, které jsou rozpadlé do různých tvarů.



Obrázek 23 - Struktura povrchu elektrody vzorku CoMOF 500 °C v zorném poli A) 415 μm, B) 104 μm, C) 41,5 μm

Na Obrázek 24 je zobrazen A) povrch elektrody a B) rozložení uhlíku ve struktuře elektrody, C) rozložení kobaltu ve struktuře elektrody

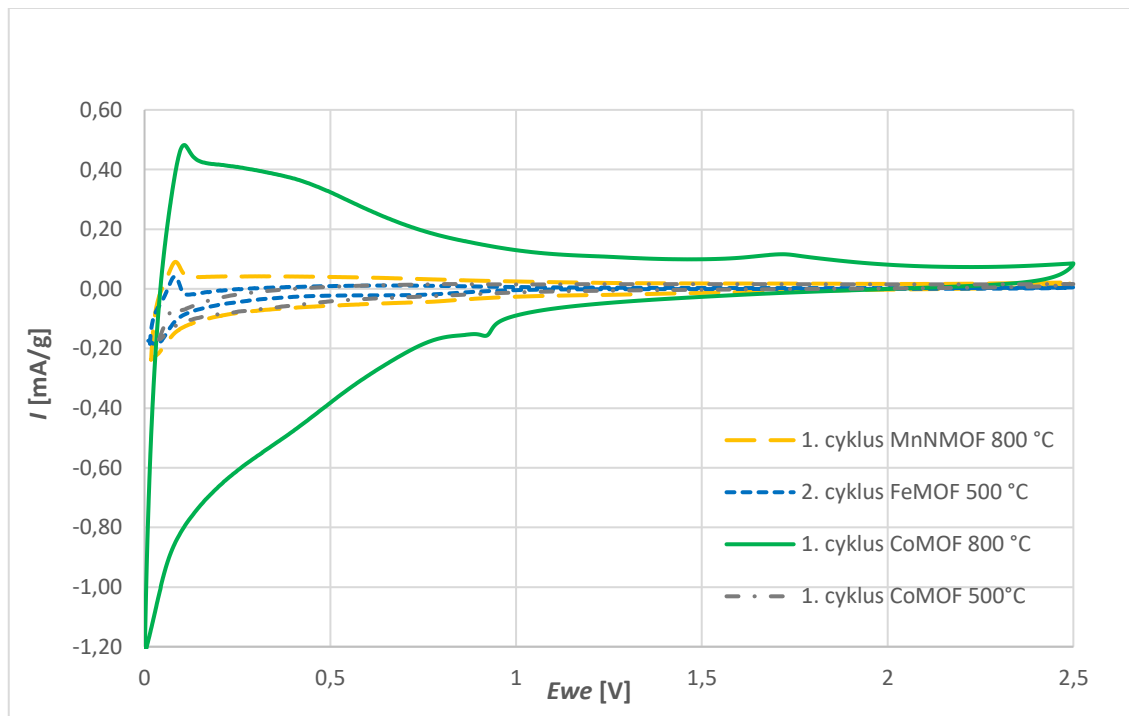
Na první části obrázku (A) lze vidět povrch elektrody s nerovnostmi povrchu které mohli být způsobeny nedostatečným rozmícháním elektrodového materiálu. Uhlík (B) a kobalt (C) jsou zde rovnoměrně nanесeny do celého objemu materiálu.



Obrázek 24 - EDS analýza necyklované CoMOF 500 °C elektrody: A) zobrazení povrchu, B) rozložení uhlíku, C) rozložení kobaltu

6.5 Porovnání jednotlivých měření

Pro porovnání grafů cyklické voltametrie byl vybrán u vzorků MnNMOF 800 °C, CoMOF 800 °C a CoMOF 500 °C první cyklus a u vzorku FeMOF 500 °C druhý cyklus, z důvodu nízké počáteční kapacity v prvním cyklu. Tyto voltaagramy jsou vyneseny v Graf 17. Největších hodnot anodického a katodického proudu dosahoval vzorek CoMOF 800 °C, kdy byly tyto hodnoty několikanásobně vyšší, než u dalších tří zmíněných vzorků.



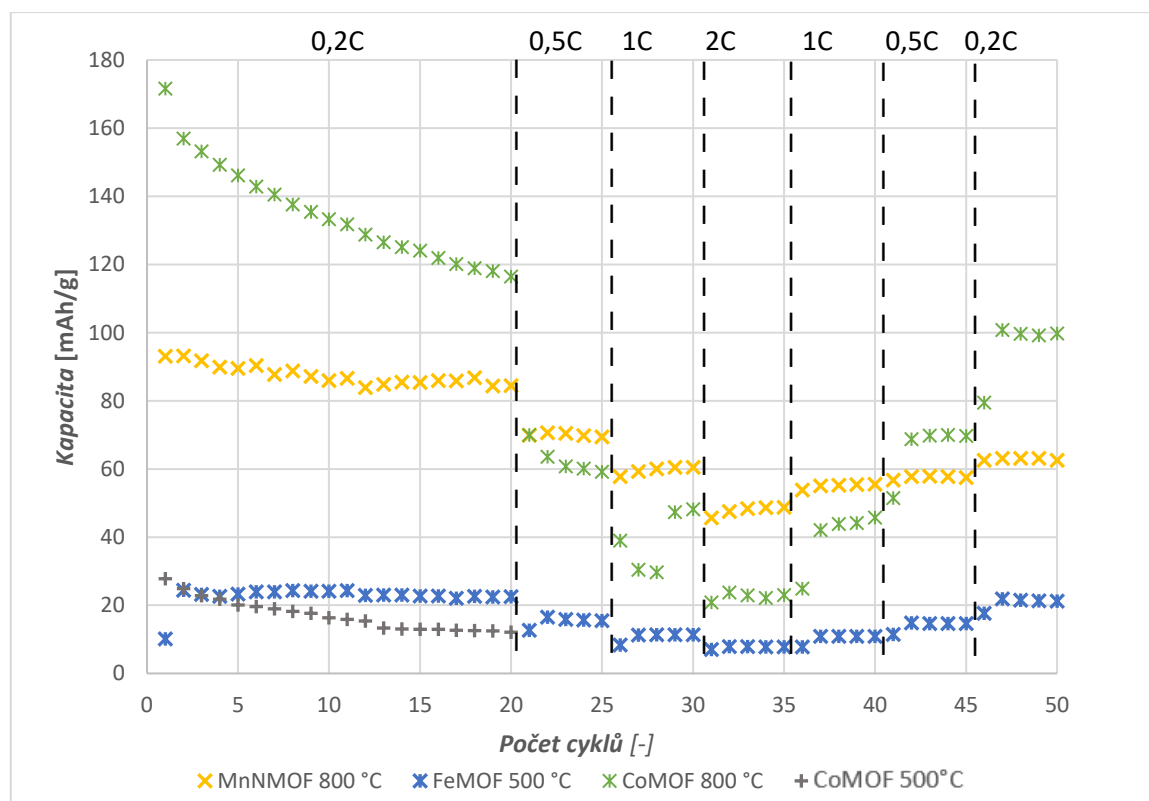
Graf 17 - srovnání cyklické voltametrie jednotlivých vzorků

Srovnání dat z metody galvanostatického cyklování je uvedeno v Graf 18. Z grafu je patrné, že nejvyšších kapacit při zatížení proudem 0,2C dosahoval vzorek CoMOF. Ovšem z charakteristiky je patrné, že u tohoto vzorku docházelo s postupným zatěžováním k největším kapacitním změnám, které při vyšších zatěžovacích proudech klesly až pod hodnoty ostatních vzorků, takže lze konstatovat, že se tento vzorek choval v průběhu prvních 35 cyklů nejméně stabilně. Při jeho opětovném zatížení proudy 1 C a 0,5 C ovšem vzorek dosahoval vyšších kapacit než při prvotním zatížení. Při opětovném zatížení proudem 0,2 C vykazoval vzorek v průběhu 5 cyklů poměrně dobrou stabilitu.

Vzorek MnNMOF vykazoval sice nižší počáteční vybíjecí kapacitu, ovšem u něj nedocházelo v průběhu zatížení vyššími proudy k tak markantním změnám kapacity jako u vzorku CoMOF 800 °C. Při tomto vyšším zatížení proudy 0,5 C, 1 C a 2 C dosahoval vzorek vyšších kapacit než vzorek CoMOF 800 °C. V průběhu zatížení byl tedy článek stabilnější a bylo i dosaženo nižšího rozdílu kapacit v porovnání prvního a posledního cyklu, takže zde došlo k nižší nevratné ztrátě kapacity.

Vzorek FeMOF 500 °C sice dosahoval v porovnání s ostatními charakteristikami nízkých hodnot počáteční kapacity, ale z hlediska stability dopadl nejlépe. Po celkovém cyklování zde bylo dokonce dosaženo téměř původní kapacity.

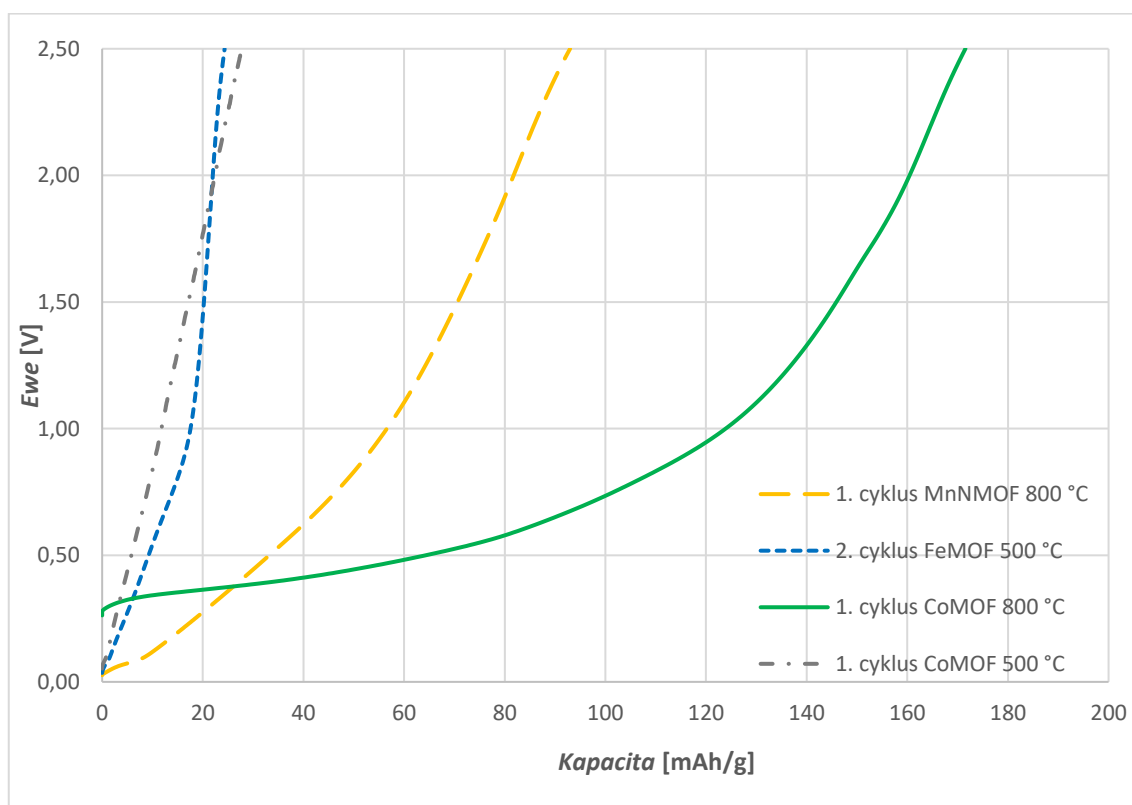
Poslední vzorek, CoMOF 500 °C dosahoval během prvních 20 cyklů nejnižších kapacit. Bohužel se nepodařilo experiment dokončit a získat data o jeho dalším cyklování.



Graf 18 - Srovnání naměřených dat z galvanostatického cyklování jednotlivých vzorků

V Graf 19 jsou zobrazeny vybíjecí charakteristiky vzorků při použití zatěžovacího proudu 0,2C. Nejvyšších hodnot počáteční kapacity dosahoval vzorek CoMOF 800 °C, a to 171,6 mAh/g. Vzorek MnNMOF 800 °C dosáhl hodnoty 93,0 mAh/g a vzorek FeMOF 500 °C hodnoty 24,3 mAh/g. Nejstabilnější vybíjecí plato, vykazoval vzorek CoMOF

800 °C. U vzorku MnNMOF 800 °C docházelo v průběhu změny kapacity k větším změnám napětí a u vzorku FeMOF 500 °C k největším. U vzorků FeMOF 500 °C a CoMOF 500 °C nebylo patrné žádné markantní stabilní vybíjecí plato.



Graf 19 - Srovnání naměřených dat vybíjecích charakteristik jednotlivých vzorků při zatěžovacím proudu 0,2C

7. ZÁVĚR

V rámci teoretické části diplomové práce byly probrány základní typy primárních a sekundárních baterií v průběhu jejich historie, jejich vnitřní struktura a princip. Samostatná kapitola byla věnována lithno-iontovým akumulátorům, kde byly podrobněji popsány jednotlivé typy katodových a anodových materiálů, používané elektrolyty a separátory. Další část byla věnována výhradně sodno-iontovým akumulátorům, u kterých byla podrobněji popsána funkce každého elektrodového materiálu společně s problémy, které přináší.

V praktické části byl popsán postup výroby elektrodového materiálu, jeho nanesení na nosnou fólii, vyseknutí a sestavení elektrochemické cely. Jsou zde popsány i použité elektrochemické měřicí metody, které byly použity pro vlastní měření. Jedná se o cyklickou voltametrii, galvanostatické cyklování a energiově disperzní spektroskopie.

Metoda cyklické voltametrie probíhala v napětovém okně 0-2,5 V. Nejvyšších hodnot anodického a katodického proudu dosáhl vzorek CoMOF 800 °C a nejnižších hodnot proudů dosahoval pak vzorek CoMOF 500 °C.

Druhou měřicí metodou bylo galvanostatické cyklování, které probíhalo při postupném zatížení různými zatěžovacími proudy. V návaznosti na výsledky získané z Cyklické voltametrie bylo zjištěno že nejvyšší kapacity dosahoval vzorek CoMOF syntetizovaný při teplotě 800 °C, a to 171,6 mAh/g, Tento vzorek však vykazoval výrazný pokles při vyšším zatížení, avšak s výjimkou zatížení 0,2 C byl stabilní a kapacita se vracela na předchozí hodnoty. Po cyklování vzorků v průběhu 50 cyklů došlo k nevratnému snížení kapacity vzorku o 41,9 %. Tento vzorek však vykazoval také vysokou účinnost a tím pádem malé ztráty energie při cyklování. Velmi dobře z pohledu celkové kapacity dopadl vzorek MnNMOF syntetizovaný při teplotě 800 °C. Tento vzorek dosahoval o něco vyšší stability než vzorek CoMOF syntetizovaný při teplotě 800 °C.

Jak již bylo zmíněno vzorek, který vykazoval druhou nejvyšší počáteční kapacitu byl MnNMOF syntetizovaný při teplotě 800 °C. Vzorek dosáhl počáteční kapacity 93,0 mAh/g. Zde došlo v průběhu prvních dvaceti cyklů při nejnižším zatížení proudem k mírnému poklesu kapacity, z čehož se dá konstatovat, že vzorek byl stabilní. U vzorku došlo po cyklování k téměř třetinové nevratné ztrátě kapacity.

Nejnižších kapacit v průběhu galvanostatického cyklování dosahoval vzorek FeMOF, s nízkou počáteční kapacitou, kdy tato hodnota v druhém cyklu vzrostla na hodnotu 24,3 mAh/g. V průběhu prvních dvaceti cyklů zde došlo, v porovnání s ostatními vzorky, k nejnižšímu poklesu kapacity. Při opětovném zatížení vzorku došlo k návratu na téměř původní hodnoty kapacity při daných zatěžovacích proudech, tedy k nejnižší ztrátě původní kapacity.

Posledním měřeným vzorkem byl CoMOF syntetizovaný při teplotě 500 °C. Na základě vysokého poklesu kapacity při zatížení vzorku vyššími zatěžovacími proudy se od dalšího cyklování upustilo. Při porovnání tohoto vzorku s vzorkem CoMOF syntetizovaným při teplotě 800 °C je patrné, že na výsledné parametry měl i vliv teploty syntetizace materiálu. Vzorek syntetizovaný při nižší teplotě totiž dosahoval výrazně nižší počáteční kapacity, a i účinnost dosahovala nižších hodnot. U vzorku také nebylo patrné žádné stabilní vybíjecí plato.

Jako navazující experiment by bylo vhodné provést opětovné měření zmíněných metod na stejných vzorcích za různých okolních teplot pro demonstraci jejich teplotní

závislosti. Také by bylo vhodné provést měření na vzorcích syntetizovaných za různých teplot.

8. BIBLIOGRAFIE

- [1] BU-101: When Was the Battery Invented?: Explore the earliest forms of batteries and the arrival of electricity. *Battery university* [online]. © 2020 Isidor Buchmann [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented
- [2] Faraday consults the scholars: the origins of the terms of electrochemistry. *Notes and Records of the Royal Society of London* [online]. 1961, **16**(2), 187-220 [cit. 2020-10-25]. ISSN 1743-0178. Dostupné z: doi:10.1098/rsnr.1961.0038
- [3] *Linden's handbook of batteries*. 4th ed. Editor Thomas B. REDDY, editor David LINDEN. New York: McGraw-Hill, 2011. ISBN 9780071624213.
- [4] Voltaic Cells: Voltaic Cells. In: *Lumen learning: simple book production* [online]. Presbook [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://courses.lumenlearning.com/cheminter/chapter/voltaic-cells/>
- [5] BU-106a: Choices of Primary Batteries. *Battery university* [online]. Isidor Buchmann, 2018 [cit. 2018-11-12]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/choices_of_primary_batteries
- [6] *Towards A Better Understanding of Lithium Ion Local Environment in Pure, Binary and Ternary Mixtures of Carbonate Solvents : A Numerical Approach* [online]. , 186 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/278828214_Towards_A_Better_Understanding_of_Lithium_Ion_Local_Environment_in_Pure_Binary_and_Ternary_Mixtures_of_Carbonate_Solvents_A_Numerical_Approach
- [7] *NEZÁVISLÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE: ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE* [online]. In: . s. 10 [cit. 2020-10-26]. Dostupné z: https://moodle.fel.cvut.cz/pluginfile.php/106003/mod_resource/content/1/ELEKTROCHEM17.pdf
- [8] Alkaline Battery Chemistry FAQ: Alkaline Cells. In: *Power Stream* [online]. 2000 [cit. 2020-11-09]. Dostupné z: <https://www.powerstream.com/BatteryFAQ-alkaline.html>
- [9] Li-FeS₂ 1.5V Battery: Technology. In: *PHD ENERGY: BATTERY A MANUFACTURING* [online]. © 2020. PHD Energy Inc [cit. 2020-11-09]. Dostupné z: <https://phdenergy.com/battery/primary-batteries/li-fes2-battery/technology.html>
- [10] Cylindrical Primary Lithium: Handbook and Application Manual. In: *Energizer: technical information* [online]. Energizer Energizer, 2000 [cit.

- 2020-11-09]. Dostupné z:
https://data.energizer.com/PDFs/lithiuml91192_appman.pdf
- [11] BU-107: Comparison Table of Secondary Batteries: Select between maximum runtime, long service life, small size and low cost. In: *Battery university* [online]. © Isidor Buchmann [cit. 2020-11-09]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries
- [12] *Alternativní zdroje energie* [online]. In: . s. 149 [cit. 2020-11-09]. Dostupné z: https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/255872/mod_resource/content/0/batterie/alternativni_zdroje_energie_S.pdf
- [13] HANNAN, M.A., M.M. HOQUE, A. MOHAMED a A. AYOB. Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2017, **69**, 771-789 [cit. 2020-11-09]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2016.11.171
- [14] BU-203: Nickel-based Batteries: Learn about the differences in nickel-cadmium and nickel-metal-hydride. *Battery university* [online]. ©Isidor Buchmann [cit. 2020-11-12]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/nickel_based_batteries
- [15] REDDY, Mogalahalli, Alain MAUGER, Christian JULIEN, Andrea PAOLELLA a Karim ZAGHIB. Brief History of Early Lithium-Battery Development. *Materials* [online]. 2020, **13**(8) [cit. 2020-11-19]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13081884
- [16] MEKONNEN, Yemeserach, Aditya SUNDARARAJAN a Arif SARWAT. A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. In: *SoutheastCon 2016* [online]. IEEE, 2016, s. 1-6 [cit. 2020-11-19]. ISBN 978-1-5090-2246-5. Dostupné z: doi:10.1109/SECON.2016.7506639
- [17] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2020-11-19]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040
- [18] MOHAMED, Nourhan a Nageh ALLAM. Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries. *RSC Advances* [online]. 2020, **10**(37), 21662-21685 [cit. 2020-11-24]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D0RA03314F
- [19] JULIEN, Christian, Alain MAUGER, Karim ZAGHIB a Henri GROULT. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics*

- [online]. 2014, **2**(1), 132-154 [cit. 2020-12-14]. ISSN 2304-6740. Dostupné z: doi:10.3390/inorganics2010132
- [20] XIA, Hui, Zhentao LUO a Jianping XIE. Nanostructured LiMn_2O_4 and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2012, **22**(6), 572-584 [cit. 2020-11-24]. ISSN 10020071. Dostupné z: doi:10.1016/j.pnsc.2012.11.014
- [21] CHEMICKÝ POHLED NA LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE. *Chemické listy* [online]. Praha 1: Chemické listy, 2018, **2018**(112), 9 [cit. 2020-11-26]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3150/3134>
- [22] NAYAK, Prasant, Liangtao YANG, Wolfgang BREHM a Philipp ADELHELM. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2018, **57**(1), 102-120 [cit. 2020-12-07]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201703772
- [23] KIM, Sung-Wook, Dong-Hwa SEO, Xiaohua MA, Gerbrand CEDER a Kisuk KANG. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* [online]. 2012, **2**(7), 710-721 [cit. 2020-12-07]. ISSN 16146832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201200026
- [24] Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nature communications* [online]. © 2020 Springer Nature Limited [cit. 2020-12-16]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/ncomms5033>
- [25] KANG, Hongyan, Yongchang LIU, Kangzhe CAO, Yan ZHAO, Lifang JIAO, Yijing WANG a Huatang YUAN. Update on anode materials for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2015, **3**(35), 17899-17913 [cit. 2020-12-08]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C5TA03181H
- [26] WU, Chunjin, Weibo HUA, Zheng ZHANG et al. Design and Synthesis of Layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and Tunnel $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Hybrid Structures with Enhanced Electrochemical Behavior for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Science* [online]. 2018, **5**(9) [cit. 2020-12-16]. ISSN 21983844. Dostupné z: doi:10.1002/advs.201800519
- [27] WONGITTHAROM, Nithinai, Tai-Chou LEE, Chueh-Han WANG, Yi-Chen WANG a Jeng-Kuei CHANG. Electrochemical performance of $\text{Na}/\text{NaFePO}_4$ sodium-ion batteries with ionic liquid electrolytes. *Journal*

- of Materials Chemistry A* [online]. 2014, **2**(16) [cit. 2020-12-16]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/c3ta15273a
- [28] LIU, Yongchang, Xiaobin LIU, Tianshi WANG, Li-Zhen FAN a Lifang JIAO. Research and application progress on key materials for sodium-ion batteries. *Sustainable Energy & Fuels* [online]. 2017, **1**(5), 986-1006 [cit. 2020-12-09]. ISSN 2398-4902. Dostupné z: doi:10.1039/C7SE00120G
- [29] XU, Guiyin, Ping NIE, Hui DOU, Bing DING, Laiyang LI a Xiaogang ZHANG. Exploring metal organic frameworks for energy storage in batteries and supercapacitors. *Materials Today* [online]. 2017, **20**(4), 191-209 [cit. 2021-03-17]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2016.10.003
- [30] LIU, Jian, Praveen K. THALLAPALLY, B. Peter MCGRIL, Daryl R. BROWN a Jun LIU. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev* [online]. 2012, **41**(6), 2308-2322 [cit. 2021-03-17]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C1CS15221A
- [31] Metal-Organic Frameworks for Batteries. *Joule* [online]. 2018 Elsevier Inc, **2018**(2), 2235–2259 [cit. 2021-05-04]. Dostupné z: [https://www.cell.com/joule/pdf/S2542-4351\(18\)30457-4.pdf](https://www.cell.com/joule/pdf/S2542-4351(18)30457-4.pdf)
- [32] *CYKLIČKÁ VOLTAMETRIE: LABORATORNÍ PRÁCE č.7. ÚSTAV ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE* Oddělení technické elektrochemie I, č.m. 23.
- [33] KŘÍŽOVÁ, Hana. *Cyklická voltametrie aplikovaná na přírodní polyfenoly a antioxidanty*. 2014, 23. - 25.4.2014. Hustopeče: Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií Technická univerzita v Liberci.
- [34] *Application Area: Batteries: Galvanostatic charge-discharge of a Li-ion battery with Autolab*. Metrohm Autolab.
- [35] *BU-402: What Is C-rate?: Observe how the charge and discharge rates are scaled and why it matters*. [online]. In: . [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/what_is_the_c_rate
- [36] Skenovací elektronový mikroskop. *Fyzikální ústav Akademie věd České republiky* [online]. 2021 [cit. 2021-05-23]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/aktuality/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [37] Energiově disperzní spektrometrie (EDS). *MATCA* [online]. 2021 [cit. 2021-05-23]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/eds/>

Seznam symbolů a zkratk

Zkratky:

FEKT	...	Fakulta elektrotechniky a komunikačních
technologií		
VUT	...	Vysoké učení technické v Brně

Symbols:

U	...	Napětí	[V]
I	...	Proud	[A]
W	...	Watt	
Wh	...	Watthodiny	
Li/Li ⁺	...	Potenciál oproti lithiu	
Li-S	...	Lithium sirný akumulátor	
Li-FeS ₂	...	Lithium-železo disulfid	
LiSOCl ₂	...	Lithium-thionyl chlorid	
NiCd	...	Nikl-kadmiový akumulátor	
NiMH	...	Nikl-metal hydridový akumulátor	
Li-ion	...	Lithium-iontové	
Na-ion	...	Sodno-iontové	
LiMn ₂ O ₄	...	Lithium mangan oxid LiMn ₂ O ₄	
LiNiMnCoO ₂	...	Lithium nikl mangan kobalt oxid	
LiFePO ₄	...	Lithium železo fosfát	
LiNO ₃	...	Dusičnan lithný	
NiOOH	...	Oxid-hydroxid niklitý	
MH	...	Vodíková slitina kovu	
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	...	Lithium titan oxid	
LiNiCoAlO ₂	...	Lithium nikl mangan kobalt hliník oxid	

Li_2O_2	...	Peroxid lithia
PVDF	...	Pojivo
NMP	...	Rozpouštědlo
H_2SO_4	...	Kyselina sírová
PbO_2	...	Oxid olova
LiCoO_2	...	Oxid kobalto lithný
PEO	...	Poly-ethylenoxid
PAN	...	Poly-akrylonitril
PMMA	...	Poly-methylmetakrylát
GIC	...	Interkalační sloučeniny grafitu